N° D'ORDRE
141

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Georges EDEL

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

Contribution à l'Étude des Propriétés de la Cellulose Oxydée

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 Octobre 1962 devant la Commission d'Examen

M.M. J. COLONGE . . . Président
C. EYRAUD . . . . }
J. DREUX . . . . . } Membres du Jury
P. ROCHAS . . . . }

LYON
Ronéotypie : LYON-COPIES
2, Petite-Rue-Pizay, 2
1962

N° D'ORDRE
141

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Georges EDEL

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

Contribution à l'Étude des Propriétés de la Cellulose Oxydée

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 Octobre 1962 devant la Commission d'Examen

M.M. J. COLONGE . . . Président
C. EYRAUD . . . . }
J. DREUX . . . . . } Membres du Jury
P. ROCHAS . . . . }

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

LYON
Ronéotypie : LYON-COPIES
2, Petite-Rue-Pizay, 2
1962

B.U. Sciences
Lyon

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

—=oOo=—

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN,
MOUSSA.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN,
De LAREMBERGUE,
DOEUVRE,
SOLLAUD,
MENTZER,
MOUSSA,
JAFFARD.

DOYEN

M. GAUTHIER Henri.

ASSESSEUR

M. BRACONNIER.

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie.
DEJARDIN,	Physique Générale.
DOUIN,	Botanique.
EYRAUD Henri,	Calcul Différentiel et Intégral.
COURTY,	Chimie-Physique.
PRETTRE,	Chimie Industrielle.
KUHNER,	Microbiologie et Mycologie.
MALECOT,	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS,	Chimie Minérale.
AUMERAS,	Chimie.
COLONGE,	Chimie Organique.
FLANDRIN	Géologie appliquée.
JANIN,	Physique Expérimentale.
BERNARD,	Physique Industrielle.
DUFAY Jean,	Astronomie.
NIGON,	Zoologie Expérimentale.
GAUTHIER Henri,	Géologie Générale.
VIRET,	Géologie générale.
WAUTIER,	Zoologie.
CHOPIN,	Chimie Biologique.
CUEILLERON,	Chimie.
BRACONNIER,	Méthodes Mathématiques de la Physique.
EYRAUD Charles,	Chimie-Physique Appliquée.
SARAZIN	Physique Nucléaire.

PERES,	Physiologie,
MESNARD,	Electronique.
GRANDMONTAGNE,	Physique.
BOIDIN,	Botanique.
BOUTILLIER,	Minéralogie.
LAFOUCRIERE,	Physique Nucléaire.
DREUX,	Chimie Organique.
TEICHNER,	Chimie Industrielle.
PAVANS de CECCATTY,	Zoologie.
DUFAY Maurice,	Physique de l'Atmosphère.
MERLIN,	Chimie Analytique.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GAUME,	Physique.
	PHILBERT,	Physique Nucléaire.
	COHEN-ADAD,	Chimie.
	DEPRAZ,	Physique Nucléaire.
	FERON,	Mathématiques.
	LAFORGUE,	Physique.
	DAVID Louis,	Géologie Générale.
	GAUTHIER Jean,	Chimie.
	LEGAY,	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN,	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY,	Géologie Appliquée.

MAITRES de CONFERENCES

Mlle	MAITROT,	Physique.
MM.	CHANEL,	Psychophysiologie.
	ASCH,	Physique.
	GINET,	Zoologie.
	MAURY,	Mathématiques.
	MICHEL,	Minéralogie.
Mme	ERICSON,	Physique Générale,
MM.	GEVIN,	Géologie Générale,
	PONASSE,	Mathématiques,
	MARTEL,	Mécanique,
	CHERY,	Physique.
	LEFEBVRE,	Mathématiques,
	D'INCAN,	Physique,
	PERNET,	Mathématiques.
Mlle	GAUTHERON,	Chimie-Biologique.
MM.	BERGEON,	Physique C.S.U.
	MATHIEU,	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
	LUBET,	Physiologie.
	DUCET,	Biologie Végétale,
	ERBEIA,	Physique.
	DESCOTES,	Chimie Organique.
	PICARD,	Mathématiques.

MAITRE de CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON. Chimie.

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX.

SECRETAIRE PRINCIPAL

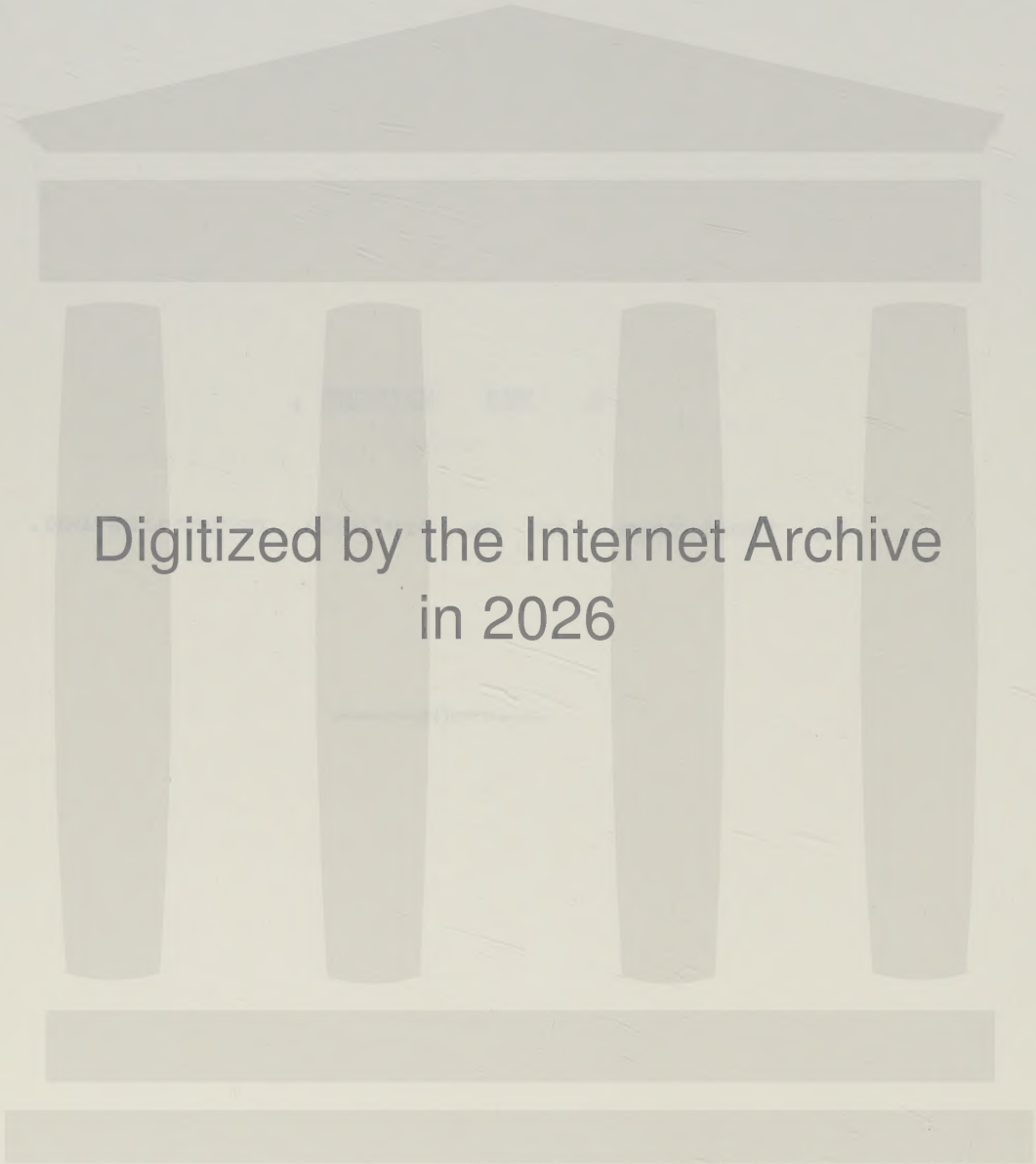
M. BURNET.

---==oOo==---

A MES MAITRES ,

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

---==oOo==---


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550012_0016

Le présent travail a été réalisé dans les Laboratoires du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES, affilié à l'INSTITUT TEXTILE de FRANCE.

Nous ne saurions en commencer l'exposé sans avoir exprimé notre reconnaissance à son Directeur, Monsieur ROCHAS, pour la compétence et la sollicitude avec lesquelles il a dirigé nos travaux.

Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury où nous trouvons également Messieurs les Professeurs EYRAUD et DREUX. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de nos remerciements.

Nous exprimons aussi notre gratitude au Conseil d'Administration du Centre de Recherches de la Soierie et des Industries Textiles, dont l'appui matériel nous a permis de mener à bien ces recherches et en particulier à Monsieur le Président RIVAT et à Monsieur le Président CHANAY.

Qu'il nous soit également permis de remercier Madame PIERRET, Chef du Laboratoire de Chimie du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES et Monsieur HENNO, Chef du Laboratoire de Physique, pour leurs conseils précieux.

Que nos Camarades du Laboratoire de Recherches du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES sachent que nous leur sommes reconnaissants pour l'amicale présence et le concours qu'il nous ont offerts.

Nous tenons enfin à exprimer nos remerciements à la Société PROGIL et en particulier à Monsieur DEGEORGES, Directeur du Laboratoire Central de Recherches, et à son Collaborateur, Monsieur MOOOTTE, d'avoir bien voulu réaliser dans leur Service les travaux relatifs à la résistance aux microorganismes des échantillons que nous avions préparés.

---==oOo==---

INTRODUCTION

Au cours des opérations de blanchiment des tissus à base de fibres cellulosiques, il se produit une oxydation de la cellulose. Cette oxydation se traduit par l'apparition, dans la chaîne macromoléculaire, de fonctions aldéhydes, cétones, acides, lactones, etc... La présence de ces fonctions nouvelles confère à la cellulose oxydée des propriétés qui peuvent constituer de graves inconvénients pour le fabricant, le teinturier ou l'utilisateur. Par exemple, la présence de groupements carboxyles amène des perturbations dans la teinture par les colorants directs, et la présence de groupements carbonyles constitue un facteur de dégradation au cours des lavages par des solutions alcalines.

L'étude de l'oxydation de la cellulose par des réactifs chimiques produisant chacun une modification caractéristique de la structure, permet de déterminer à quelle modification est dû tel ou tel aspect des propriétés des tissus oxydés au cours du blanchîment. Malheureusement, dans la plupart des cas, les réactifs oxydants ne donnent pas lieu à une réaction unique au cours de l'oxydation. La structure physique de la fibre (cristallinité) et les facteurs extérieurs tels que le pH, la température et la durée de l'oxydation, ont une influence sur l'orientation de la réaction. Il en résulte que certaines portions de la fibre (zones amorphes) seront plus oxydées que d'autres et présenteront des produits d'oxydation différents de ceux que l'on trouvera dans d'autres zones, par suite d'une suroxydation des produits formés au cours d'un premier stade.

Cette hétérogénéité dans les résultats de l'oxydation introduit des difficultés dans l'étude des celluloses oxydées. Nous voyons donc l'intérêt que présentent des oxydants qui produisent, d'une part, des réactions sélectives, c'est-à-dire qui n'aboutissent qu'à une seule forme de produit oxydé, et qui permettent d'autre part, une réaction homogène ne tenant pas compte de l'état de cristallinité de la fibre. A l'heure actuelle, on ne connaît que deux réactifs répondant à cette double exigence : le peroxyde d'azote et l'acide periodique (ou un periodate alcalin).

C'est à l'étude de la cellulose oxydée par l'acide periodique qu'est consacré le présent travail. Ce produit introduit, au cours de l'oxydation de la cellulose des fonctions aldéhydes uniquement, et celles-ci sont, pour une grande part, responsables des inconvénients qui apparaissent après le blanchîment des fibres cellulosiques.

Après un exposé sur l'oxydation de la cellulose par l'acide periodique et sur les propriétés du produit obtenu, nous mettrons en évidence les causes de ces propriétés et nous en déduirons les modifications à apporter à l'oxycellulose periodique pour supprimer les inconvénients qui en découlent. Nous présenterons ensuite les résultats de nos travaux sur la fixation de semicarbazide et de thiosemicarbazide sur les oxycelluloses periodiques, et sur les propriétés des oxycelluloses modifiées ainsi obtenues.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

OXYDATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE PERIODIQUE ET PROPRIETES DE L'OXYCELLULOSE AINSI FORMEE

A - OXYDATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE PERIODIQUE

L'oxydation de la cellulose par l'acide periodique a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. (1) (2) (3) (4) (5). La réaction d'oxydation s'effectue suivant le mécanisme proposé par MALAPRADE, pour l'oxydation des α-glycols bi-secondaires par l'acide periodique (6). Les différentes étapes de cette réaction sont bien connues et peuvent être schématisées de la façon suivante. (7)

En solution aqueuse, l'ion periodate existe sous différentes formes qui sont en équilibre entre elles (8) :

$$H_5IO_6^- \rightleftharpoons H^+ + H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2\,H_2O$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$H^+ + H_3IO_6^-$$

Sous la forme $H_4IO_6^-$, il réagit avec le groupement α-glycol

$$\begin{array}{l} R\text{-}CHOH \\ | \\ R\text{-}CHOH \end{array} + H_4IO_6^- \rightleftharpoons \begin{array}{l} R\text{-}CHO \\ | \\ R\text{-}CHO \end{array} \diagdown\!\diagup IO_4H_2^- + 2\,H_2O$$

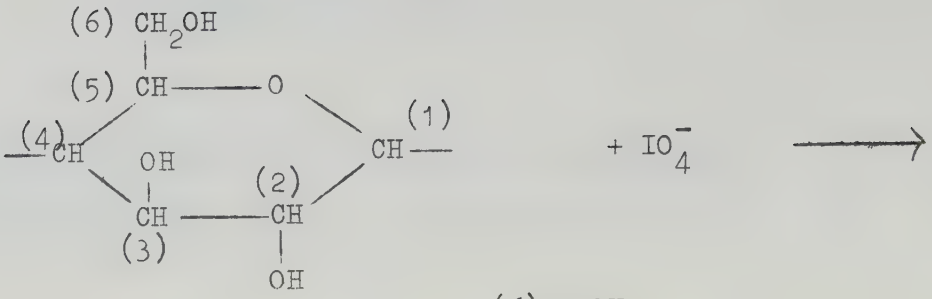
$$\uparrow\downarrow$$

$$(II) \quad \begin{array}{l} R\text{-}CHO \\ | \\ R\text{-}CHO \end{array} \diagdown\!\diagup IO_3^- + H_2O$$

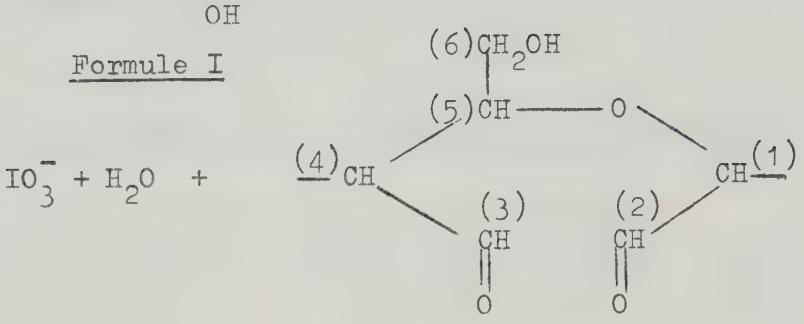
$$\uparrow\downarrow$$

$$2\ R\text{-}CHO + IO_3^-$$

La réaction de décomposition du complexe (II) est la plus lente, c'est donc elle qui commande la vitesse de la réaction globale, qui peut être schématisée par l'équation suivante :



Formule I



Formule II

La réaction d'oxydation ne se fait pas à la même vitesse dans toutes les zones de la fibre (4). Elle est plus rapide dans les zones amorphes que dans les zones cristallines, mais elle a effectivement lieu dans les deux sortes de régions. La différence de ces vitesses de réactions est due à une plus grande vitesse de diffusion de l'ion periodate dans les zones amorphes. La réaction est donc homogène et les zones cristallines deviennent amorphes par suite de l'oxydation. Ce phénomène est particulièrement visible lors de l'examen aux rayons X (2).

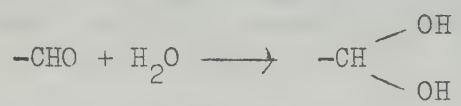
On obtient donc par traitement d'un tissu de fibres cellulosiques avec de l'acide periodique, des échantillons dans lesquels les maillons modifiés, plus ou moins nombreux suivant le taux d'oxydation sont répartis de façon homogène.

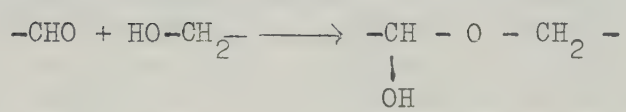
A cette cellulose ainsi modifiée par l'acide periodique, on donne le nom d'oxycellulose periodique.

B - PROPRIETES DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES

Nous avons vu que l'oxydation de la cellulose par l'acide periodique faisait apparaître des fonctions aldéhydes. L'existence de ces fonctions est bien confirmée par les propriétés des oxycelluloses periodiques, mais il est impossible de les mettre en évidence par les spectres d'absorption infra-rouge. Il apparaît en effet qu'il n'y a pas d'absorption dans le spectre I-R au voisinage de la bande d'absorption caractéristique du groupement carbonyle (83) (84) (85). Certains auteurs suggèrent que cette absence de l'absorption caractéristique des carbonyles est peut-être due au fait que ceux-ci réagis

avec l'eau adsorbée sur la fibre pour former des groupes aldéhydes hydratés (83), ou encore au fait que les aldéhydes réagissent avec les groupements alcools voisins pour donner des hémi-acétals.





L'hypothèse de la réaction des groupements carbonyles avec les molécules d'eau adsorbées semble être confirmée par le fait qu'à la suite d'un séchage prolongé, il y a apparition et renforcement de la bande d'absorption due aux carbonyles.

Malgré cette anomalie de l'absence de la bande d'absorption due aux carbonyles, les propriétés chimiques de ces groupements se retrouvent pour les oxycelluloses periodiques.

Nous ne passerons pas en revue les propriétés chimiques, mais nous étudierons du point de vue de l'utilisation des tissus, quelles sont les propriétés particulières des oxycelluloses periodiques.

Les deux aspects principaux que nous étudierons sont :

- Résistance au lavage en milieu alcalin,
- Vieillissement.

1° - Dégradation en milieu alcalin

Une propriété caractéristique des oxycelluloses periodiques est la dégradation immédiate qu'elles subissent dès qu'elles sont mises au contact d'une solution alcaline, même si celle-ci présente une alcalinité assez faible (solutions de savons, de carbonate de sodium, etc...). Cette dégradation se traduit par une importante perte de ténacité et par des valeurs du degré de polymérisation très différentes suivant la méthode utilisée pour le déterminer. On obtient par mesure de viscosité des solutions de cellulose oxydée dans la cupri-éthylènediamine ou d'autres solvants alcalins, des valeurs très inférieures à celles que l'on obtient si l'on opère par des mesures de viscosité sur des solutions acétoniques de nitrate de cellulose.

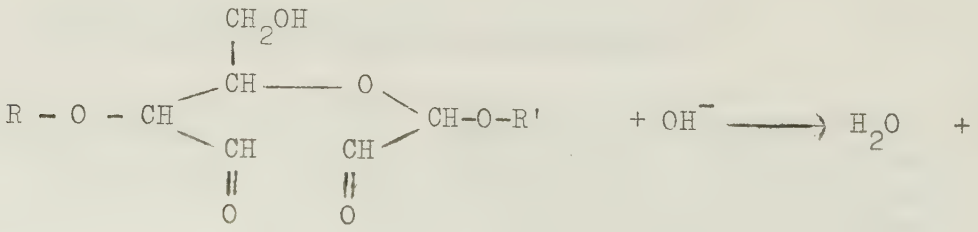
Nous voyons donc que l'oxydation elle-même ne provoque pas de coupure de chaîne, puisque la résistance à la rupture ne varie pas beaucoup au cours de l'oxydation et puisque les mesures de degré de polymérisation par la méthode viscosimétrique sur le nitrate de cellulose ne montre pas de grande différence avec les résultats obtenus pour la cellulose non oxydée.

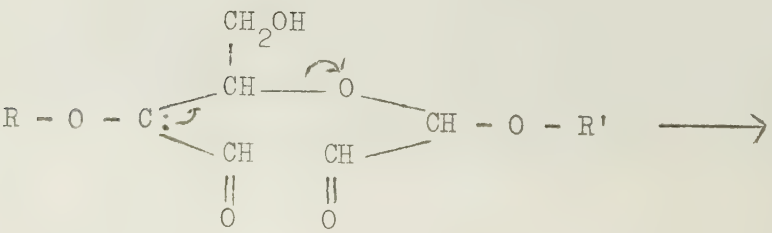
Ce n'est qu'au cours d'un traitement par une solution alcaline, qui serait sans effet sur une cellulose non oxydée, que l'oxycellulose periodique subit une dégradation importante. A. MELLER (10b) donne à l'oxydation periodique de la cellulose le nom de "dégradation potentielle".

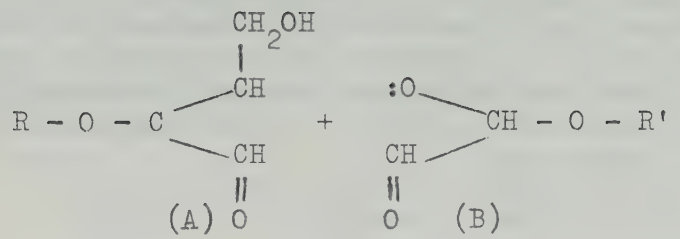
Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène (9) (14) (15) (16) (17) (18). Selon EVANS (16), la rupture de la chaîne macromoléculaire serait due à la formation d'un diénol instable en milieu alcalin. Selon PACSU (15), il y aurait une énolisation suivie d'une dégradation en deux étapes : ionisation et hydrolyse.

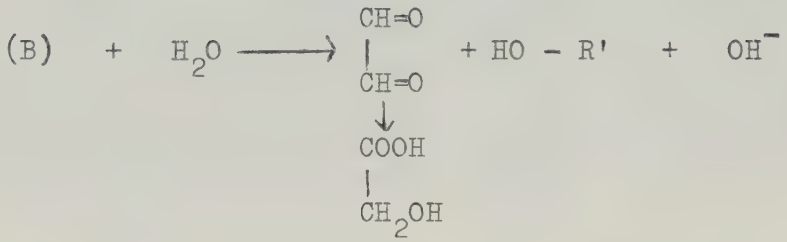
Le dernier en date des mécanismes proposés (17) (18) est basé sur le principe de la rupture de la liaison alcoxy située en β du groupement carbonyle (Mécanisme d'ISBELL)(19).Il est actuellement le plus satisfaisant car il a été confirmé par des constatations expérimentales. L'atome d'hydrogène lié au carbone n° 4 de la formule II est mobile par suite de sa position en α du groupement carbonyle. Sa mobilité est telle qu'il présente un caractère acide et qu'il peut être déplacé par une base. C'est ce qui se produit lorsque l'on traite une oxycellulose periodique par une solution de soude par exemple. Par suite du déplacement de cet hydrogène, il se produit un déséquilibre dans la répartition des électrons au voisinage des atomes 4 et 5 de carbone. Il y a alors un réarrangement électronique avec rupture de la liaison entre l'atome 5 de carbone et l'oxygène du groupement alcoxy avec formation d'une double liaison entre les atomes de carbone 4 et 5.

Ce mécanisme peut être schématisé par les équations réactionnelles suivantes :

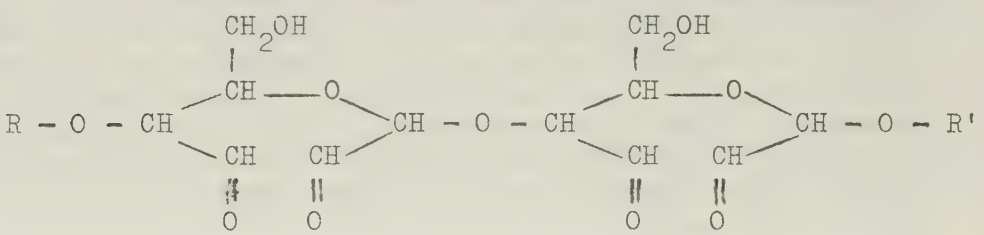




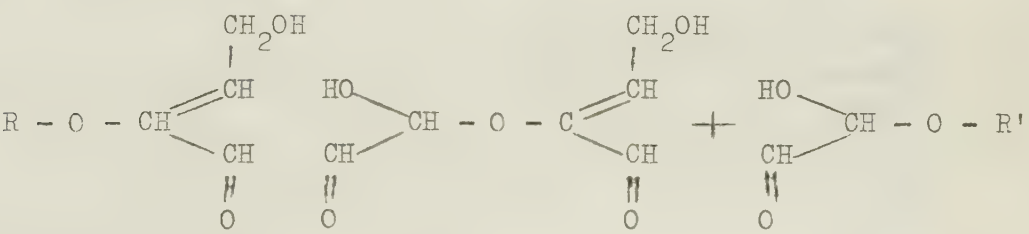




Remarque : Les deux autres mécanismes que nous avons signalés ci-dessus, expliquent très bien, ainsi que celui-ci, la formation d'acide glycollique qui a été constatée expérimentalement. Mais ce dernier mécanisme est le seul qui permette de prévoir la formation d'acide dihydroxy $\alpha\gamma$-butyrique qui a été constatée lors du traitement alcalin de celluloses fortement oxydées par l'acide periodique. En effet on rencontre souvent, dans ce cas, la structure suivante :

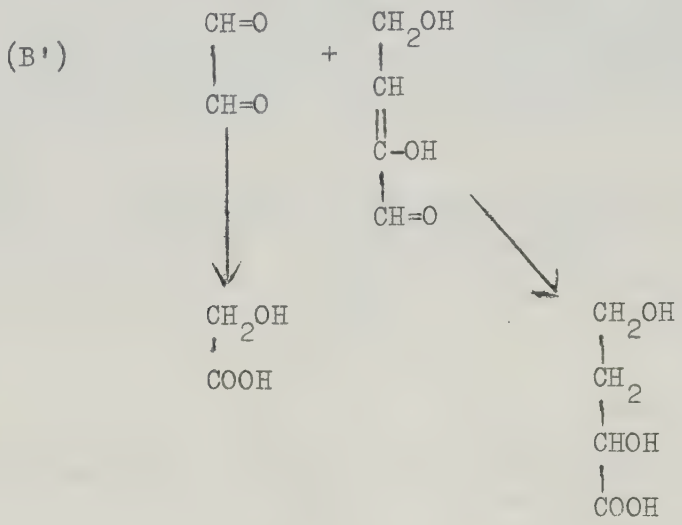


Si l'on applique à cette structure le mécanisme de dégradation alcaline décrit ci-dessus, on obtiendra les produits suivants :



(A') (B') (C')

Le produit (C') subit la transformation déjà décrite pour le produit (B) dans le cas précédent avec formation d'acide glycollique. Le produit (B') est un hémiacétal non saturé du glyoxal qui, en milieu alcalin se scindra en glyoxal et en un énol dont la forme dicarbonyle subira une réaction de Cannizzaro pour donner de l'acide dihydroxy $\alpha\,\gamma$ -butyrique.



Conclusion :

Le point de départ de la série de réactions intervenant dans la dégradation alcaline des oxycelluloses periodiques, est donc le déplacement par l'ion OH^- de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone n° 4. Ce déplacement est rendu possible par la mobilité que confère à cet atome d'hydrogène le groupement carbonyle voisin. Cette propriété est due à la structure asymétrique du carbonyle. En effet, dans la double liaison carbone-oxygène, le doublet de liaison π est plus proche de l'atome d'oxygène que de l'atome de carbone. La liaison réelle entre C et O doit être considérée comme étant intermédiaire entre les deux structures suivantes :

forme covalente — forme ionique

Le carbonyle est indiqué par la formule $-C \overset{\curvearrowright}{=} O$ qui indique précisément que le doublet π de liaison est déplacé vers l'oxygène.

Ce groupement carbonyle est accepteur d'électrons par mésomérie et le groupe - CH - voisin devient donneur. Ceci veut dire que l'atome d'hydrogène, du fait que ses électrons de liaison avec le carbone sont déplacés vers ce dernier, lui est moins solidement lié et acquiert une forte mobilité. Cette mobilité se rapproche du caractère acide ce qui rend possible son déplacement par une base.

En dernière analyse, il ressort que c'est l'effet électron-accepteur dû à la mésomérie du carbonyle qui détermine la sensibilité aux alcalis des oxycelluloses aldéhydiques. Par conséquent, si on veut supprimer l'inconvénient que constitue la dégradation des oxycelluloses en milieu alcalin, il faudra :

a) soit transformer ce groupement carbonyle en un groupement n'exerçant plus aucun effet électron-accepteur, ou du moins n'en exerçant qu'un très faible.

b) soit compenser l'effet électron-accepteur du carbonyle par la fixation sur le carbone n° 3 de groupes d'atomes exerçant un effet électron-donneur. (par effet mésomère ou inducteur).

Des essais réalisés dans ces deux sens donnent les résultats attendus, c'est-à-dire qu'ils suppriment ou diminuent nettement la sensibilité aux alcalis des oxycelluloses periodiques.

a) Transformation du groupement carbonyle.

- en groupement alcool primaire - CH_2OH par action du borohydrure de potassium (20) (21).

- en groupement -CH=N- par action de l'hydroxylamine (22).

b) Compensation de l'effet mésomère du carbonyle.

- Le traitement par le diazométhane transforme la fonction aldéhyde en méthyl-cétone $-C(=O)-CH_3$ (23) (24) (11b).

- Le traitement par le chlorite de sodium transforme la fonction aldéhyde en fonction acide $-C(=O)-OH$ (25) (1c).

Si on compare les pertes relatives de ténacité subies par une oxycellulose donnée et par ses dérivés décrits ci-dessus, on obtient les résultats suivants (11b) :

Groupes d'atomes en C_3	Perte relative de ténacité au cours traitement alcalin
$-C(=O)-H$	47 %
$-C(=O)-CH_3$	33 %

Groupes d'atomes en C_3	Perte relative de ténacité au cours traitement alcalin
$-CH=N-OH$	20 %
$-C(=O)-OH$	3 %
$-CH_2OH$	0 %

On constate que l'ordre de décroissance des pertes relatives de ténacité correspond précisément à l'ordre de décroissance de l'effet électron-accepteur par mésomérie exercé par le groupement correspondant (26). Ceci confirme notre analyse au terme de laquelle il apparaît que c'est l'effet mésomère exercé sur les atomes voisins par le groupement situé sur l'atome de carbone n° 3 qui déterminera la sensibilité aux alcalis des oxycelluloses.

Remarque : Le mécanisme de dégradation en milieu alcalin exposé ci-dessus est encore valable, dans son principe, pour les oxycelluloses qui présentent une fonction aldéhyde sur le carbone n° 6 ou des fonctions cétones sur les carbones 2 et 3. En effet, quelle que soit la position du carbonyle, il y a toujours en position β par rapport à lui un pont éther dont la rupture entraînera celle de la chaîne macromoléculaire de cellulose.

2° - Jaunissement au cours du vieillissement

Une autre propriété caractéristique des oxycelluloses periodiques ainsi que des tissus et pâtes cellulosiques blanchis, en général, est une très nette tendance au jaunissement au cours du vieillissement. Cette particularité se retrouve aussi bien dans le cas d'un vieillissement naturel, c'est-à-dire un stockage à température ordinaire, que dans le cas d'un vieillissement accéléré, c'est-à-dire une exposition à la chaleur.

Le mécanisme de ce jaunissement n'est pas encore connu et il fait actuellement l'objet d'un grand nombre d'études (27) (28) (29) (30) (31). Il apparaît que l'intensité du jaunissement est une fonction croissante du nombre de groupements carbonyles présents sur la cellulose oxydée, bien que, au-dessus d'une certaine quantité, l'augmentation du nombre de ceux-ci ne semble pas avoir une grande influence sur le jaunissement. D'autre part, la transformation des groupements carbonyles en alcools primaires au moyen du borohydrure de sodium provoque une très forte baisse dans l'intensité du jaunissement.

Ces différentes constatations montrent que les groupements carbonyles qui sont apparus lors du blanchiment des tissus ou des pâtes cellulosiques jouent un rôle important dans la dégradation de ceux-

ci au cours du vieillissement. C'est donc sur ces groupements que devront porter les modifications envisagées pour supprimer cet inconvénient qu'est le jaunissement. On voit ainsi l'intérêt que présentent les oxycelluloses periodiques pour une étude de ce genre, étant donné qu'elles ne portent comme fonctions oxydées que des groupements carbonyles. Ces oxycelluloses constitueront, en quelque sorte, un prototype pour l'étude du jaunissement et des moyens d'y remédier.

C - DOSAGE DES GROUPEMENTS CARBONYLES DE LA CELLULOSE OXYDEE

L'importance du rôle que jouent les groupements carbonyles dans les deux types de dégradations que nous venons de passer en revue (dégradation alcaline et jaunissement) ayant été mise en évidence, il importe de pouvoir connaître le nombre de ces groupements présents sur un échantillon donné, afin de pouvoir relier les dégradations à ce nombre de carbonyles.

Il existe un grand nombre de méthodes de dosage (32). Nous nous contenterons ici de donner les grandes lignes caractéristiques des différentes catégories dans lesquelles on peut classer ces méthodes.

1° - Méthodes de dosage par oxydation :

Les fonctions aldéhydes sont oxydées en fonctions acides par différents réactifs. On détermine soit la quantité d'oxydant consommé, soit la quantité de fonctions acides formées.

Dans la première série, signalons la méthode à l'indice de cuivre (33) (34) (35) (36) (37), à l'indice d'argent (38), la méthode à l'hypoïodite (3) (39) (40).

Dans la deuxième série, l'oxydant utilisé est le chlorite de sodium qui est spécifique : il transforme quantitativement les groupements carbonyles aldéhydiques en groupements carboxyles. On dose alors ces groupements carboxyles par différentes méthodes basées en général sur la fixation de cations. Ces cations peuvent être soit des métaux courants (41) (42) (43) (44), soit des isotopes radioactifs de ces métaux (45) (46) (47), soit des colorants tels que du bleu de méthylène par exemple (48).

2° - Méthodes de dosage par réduction :

Les fonctions aldéhydes sont réduites à l'état de fonctions alcools primaires en milieu très légèrement alcalin (pH 9) et l'on mesure la quantité d'agent réducteur consommé. Le principal réducteur utilisé est le borohydrure de sodium ou de potassium (49).

3° - Méthodes de dosage par condensation :

Ce dernier type de méthodes permet de déterminer la teneur globale d'un matériau cellulosique en groupements carbonyles, sans faire la distinction entre les aldéhydes et les cétones, (ce qui demande une réaction supplémentaire). On fait réagir sur l'oxycellulose les réactifs caractéristiques du groupement carbonyle (hydrazines, hydroxylamine, semicarbazide, etc...). On peut alors :

- Soit mesurer la consommation de réactif (50),

- Soit doser la quantité de réactif fixé sur l'oxycellulose

  - par une méthode colorimétrique (11a) (24) (51) (52) (53).

  - par un dosage d'azote suivant la méthode de Kjeldahl, quand la structure du composé s'y prête (53).

Toutes ces méthodes ne concordent pas toujours entre elles du fait des grandes différences qui existent entre les conditions dans lesquelles elles sont appliquées.

C'est le dernier procédé décrit que nous avons adopté. Il dérive de la méthode de GLADDING et PURVES (50) modifiée par J. CYROT (53) et par P. ROCHAS et L. GAVET (47). GLADDING et PURVES dosaient l'augmentation d'acidité de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, due à la consommation d'hydroxylamine qui libère de l'acide chlorhydrique. Cette méthode a été abandonnée parce que l'hydroxylamine en solution se décompose lentement et libère ainsi de l'acide chlorhydrique qui fausse les résultats de dosage. Les modifications introduites par J. CYROT d'une part, et par P. ROCHAS et L. GAVET, d'autre part, consistent à doser la quantité d'hydroxylamine fixée sur l'oxycellulose. L'échantillon est traité pendant 24 heures environ par une solution $\frac{M}{5}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine ramenée à pH 5 par de la soude. Il est ensuite rincé et minéralisé à chaud par un mélange d'acide sulfurique, de sulfate de cuivre, de persulfate de potassium et d'acétate mercurique. On récupère et on dose l'ammoniac qui se dégage quand le mélange minéralisé est traité par un excès de soude.

Le taux d'oxydation des oxycelluloses est généralement exprimé en milliéquivalents de groupements carbonyles par 100 g. d'échantillon. Au cours du présent travail, lorsque nous écrirons qu'une oxycellulose periodique présente X milliéquivalents de carbonyles par 100 g., cela voudra dire que c'est le résultat qui a été obtenu par un dosage opéré suivant la méthode décrite ci-dessus.

---==oOo==---

ESSAIS PRELIMINAIRES

Nous avons vu, lors de l'étude bibliographique, que o'était en modifiant les groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques que l'on pouvait diminuer ou supprimer les inconvénients que celles-ci présentaient. Nous nous proposons maintenant d'étudier, de ce point de vue, les effets de différents réactifs de la fonction aldéhyde. Au cours de ces essais préliminaires, nous étudierons uniquement l'influence de ces réactifs sur la variation de résistance à la rupture des échantillons au cours du traitement alcalin.

Oxydation de la cellulose par l'acide periodique.

Les échantillons de tissu de coton sont placés dans des récipients de 1 litre contenant la quantité calculée de periodate de potassium en solution aqueuse pour obtenir le taux d'oxydation désiré. (Concentrations variant entre 0 et 34 g/l environ) L'action de la solution oxydante sur les échantillons dure, sous agitation constante, jusqu'à épuisement du periodate. Cet épuisement est vérifié par addition de bicarbonate de sodium puis d'iodure de potassium. S'il reste du periodate, il y a apparition de la coloration brune caractéristique de l'iode.

Méthode de mesure des résistances à la rupture.

Ces mesures, ainsi que toutes celles qui seront effectuées au cours du présent travail, se feront à l'aide de l'appareil "SCOTT" qui est un dynamomètre à plan incliné qui travaille à vitesse constante, avec enregistrement graphique de la force et de l'allongement. Avant toute mesure, les échantillons seront conditionnés pendant 24 heures à une température de 20° C, dans une atmosphère à 65 % d'humidité relative. Pour chaque échantillon, la valeur de la résistance à la rupture sera prise comme valeur moyenne d'au moins vingt essais sur les fils de trame des échantillons étudiés.

Nous avons procédé à deux séries d'essais sur des échantillons préparés par action de différents réactifs sur deux oxycelluloses periodiques ne présentant pas le même taux d'oxydation. Ces échantillons d'oxycelluloses periodiques ont été traités par les réactifs suivants : hydrazine, phénylhydrazine-parasulfonée, hydroxylamine, semicarbazide et thiosemicarbazide. Pour chacune de ces réactions, nous avons fait réagir des solutions aqueuses de ces composés contenant environ deux moles par litre de réactif pendant 24 heures sur

les échantillons d'oxycelluloses (rapport de bain : environ 200cc de solution pour 10 g d'échantillon).

Les résistances à la rupture sont mesurées dans chaque cas avant et après le traitement alcalin. Celui-ci consiste en un traitement de 10 g d'échantillon par 600 cc d'une solution de soude à 4 g/l pendant 30 minutes à température ambiante avec agitation constante.

Les indications relatives aux résultats des mesures sont reportées dans le tableau I.

En plus des essais déjà indiqués, nous avons effectué des mesures analogues sur des oxycelluloses periodiques traitées par le bisulfite de sodium. Nous obtenons pour ces échantillons les mêmes valeurs de résistance à la rupture avant et après traitement alcalin que pour les oxycelluloses periodiques elles-mêmes. Ces résultats sont normaux car, en milieu alcalin, il se produit une hydrolyse de la combinaison bisulfitique avec régénération de la fonction aldéhyde. Tout se passe donc comme si l'oxycellulose n'avait subi aucun traitement protecteur.

Remarque : Nous pouvons voir que dans le cas de l'hydrazine et de la phénylhydrazine-parasulfonée, le traitement même de l'oxycellulose provoque une forte perte de ténacité. Ce phénomène est vraisemblablement dû à la formation d'osazones avec rupture de la liaison entre les carbones 1 et 4 d'un maillon modifié et des maillons voisins. Cette hypothèse est confirmée par deux faits :

- apparition d'une coloration jaune sur le tissu (coloration caractéristique des osazones).
- la consommation de l'hydrazine contenue dans la solution utilisée pour traiter l'oxycellulose est supérieure à la quantité de groupements carbonyles présents sur le tissu. Il y a donc eu plus d'une molécule d'hydrazine fixée par groupement carbonyle.

(Voir tableau I)

TABLEAU I

Echantillons	Résistance à la rupture (en grammes)	
1ère série 33 milliéq./100 g	avant trait.t alcalin	après trait.t alcalin
Oxycellulose periodique	406	100
Oxycell. per. + phénylhydrazine parasulfonée	197	127
Oxycell. + Hydrazine	235	204
Oxycell. + Hydroxylamine	410	335
Oxycell. + Semicarbazide	407	380
Oxycell. + Thiosemicarbazide	405	387
2ème série 66 milliéq./100 g		
Oxycellulose periodique	350	0
Oxycell. + phenylhydrazine parasulfonée	67	32
Oxycell. + Hydrazine	184	170
Oxycell. + Hydroxylamine	349	233
Oxycell. + Semicarbazide	360	354
Oxycell. + Thiosemicarbazide	354	360

Conclusion :

Parmi les réactifs étudiés ci-dessus ceux qui, par leur fixation sur l'oxycellulose periodique, semblent exercer la meilleure protection vis-à-vis des traitement alcalins sont la semicarbazide et son homologue soufré, la thiosemicarbazide.

Nous nous proposons donc d'étudier de manière plus approfondie, la fixation de ces deux réactifs sur l'oxycellulose periodique, ainsi que les propriétés des oxycelluloses ainsi modifiées.

Précisons que nous limiterons notre étude à des celluloses modifiées à des taux relativement peu élevés. Les oxycelluloses que nous préparerons auront des taux d'oxydation inférieurs à 80 milliéquivalents par 100 g. C'est-à-dire que le pourcentage maximum des unités glucoses oxydées sera de 6 % environ. Il ne s'agit pas, en effet, au cours du présent travail, de passer en revue les propriétés du composé dialdéhydique formé par oxydation periodique de la cellulose, mais d'étudier les propriétés d'un tissu cellulosique comportant des fonctions anormales.

---==oOo==---

PREMIERE PARTIE

TRAITEMENT DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES PAR LA SEMICARBAZIDE ET PROPRIETES DES PRODUITS OBTENUS

C H A P I T R E I

ETUDE de la QUANTITE de SEMICARBAZIDE FIXEE SUR UNE OXYCELLULOSE PERIODIQUE PORTANT une QUANTITE CONNUE de GROUPEMENTS CARBONYLES

Avant d'entreprendre une étude des propriétés des oxycelluloses periodiques modifiées par la fixation de semicarbazide, il nous a paru important de savoir dans quelles proportions la semicarbazide se fixait sur les groupements carbonyles.

La quantité de semicarbazide fixée sera déterminée par deux méthodes totalement différentes dans leur principe :

a) Mesure de la diminution de concentration des solutions de semicarbazide réagissant sur les oxycelluloses periodiques.

a.1) Principe de la méthode. On mesure les concentrations de la solution de semicarbazide avant et après la réaction avec l'oxycellulose periodique. Si l'on connaît le volume V de solution ayant réagi sur un poids P d'échantillon, on pourra en déduire la consommation de semicarbazide et par conséquent la quantité de produit fixé sur 100 g. d'échantillon.

a.2) Manipulations. La semicarbazide en solution aqueuse est dosée par iodométrie (54). L'équation réactionnelle de ce dosage s'écrit :

$$NH_2 - NH - CO - NH_2 + 2I_2 + H_2O \longrightarrow \uparrow N_2 + \uparrow CO_2 + INH_4 + 3HI$$

La réaction a lieu dans un milieu tamponné à pH 7 par du phosphate disodique. On ajoute à la solution de semicarbazide un excès d'iode et on dose ensuite cet excès par une solution titrée de thiosulfate de sodium $k\,\frac{N}{10}$

$$2\,S_2O_3Na_2 + I_2 \longrightarrow S_4O_6Na_2 + 2\,INa$$

a.3) Calculs. Soit un volume V de solution de semicarbazide ayant réagi sur un poids P d'échantillon d'oxycellulose periodique. Supposons que l'on ait déterminé la concentration en semicarbazide sur un volume A de prise d'essai. A ce volume A on a ajouté une même quantité d'iode avant et après la réaction sur l'oxycellulose. Il a fallu : dans le premier cas N cc de thiosulfate de sodium et dans le deuxième cas N' cc.

La consommation de semicarbazide, exprimée en millimoles de semicarbazide par 100 g. d'échantillon sera donnée par l'expression :

$$x = \frac{10.k.V.(N-N')}{4.A.P.}$$

a.4) Résultats des expériences. La fixation de semicarbazide a été réalisée par action d'une solution environ $\frac{M}{10}$ de chlorhydrate de semicarbazide ramenée à pH 5 par de l'acétate de sodium. Nous avons étudié la quantité de semicarbazide fixée en fonction du temps pour deux oxycelluloses periodiques portant respectivement 15 et 32 milliéquivalents de carbonyles par 100 g. Dans le cas de l'oxycellulose à 32 milliéquivalents, nous avons également fait une étude avec une solution $\frac{M}{5}$ de semicarbazide.

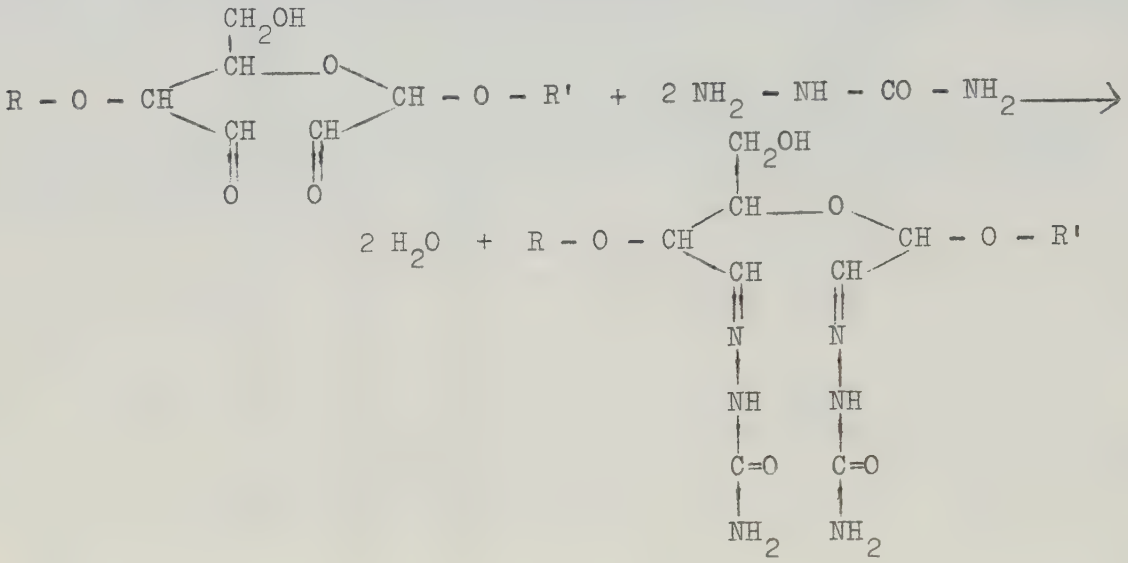
Les résultats des mesures effectuées sont indiqués dans le tableau II et nous les avons reportés sur les graphiques 1 et 2.

a.5) Conclusions. Ces résultats nous amènent à faire deux constatations :

TABLEAU II

Durée de réaction		5 min	15 min	30 min	1h	2h	4h	8h	16h	24h	32h	40h	48h	64h
Consommation de semicarbazide en millimoles par 100 g.	Oxycell. periodique à 15 milliéq. de CHO /100 g.	-	5,6	7,2	8,6	10,0	11,8	13,4	14,6	15,1	14,9	15,0	-	-
	Oxycell.à 32 milliéq. CHO/100 g. + Semicarb. $\frac{M}{10}$	-	15,9	19,0	22,1	24,7	26,7	28,8	31,0	31,9	31,8	31,9	32,0	32,1
	Oxycell.à 32 milliéq. CHO/100 g. + Semicarb. $\frac{M}{5}$	16,2	19,1	21,4	24,5	26,8	28,1	30,0	31,3	32,0	32,0	32,5	-	32,2

- Tout d'abord, dans les trois cas, la saturation est atteinte lorsque le nombre de millimoles de semicarbazide consommée par l'échantillon est égal au nombre de milliéquivalents de groupements carbonyles portés par cet échantillon. On peut donc admettre que tous les groupements carbonyles sont transformés en semicarbazones suivant la réaction :



Formule III

Il sera donc possible de doser les groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques par une méthode du type de celle que nous venons de décrire. Cette possibilité a d'ailleurs déjà été envisagée par S. WATANABE et K. KUWANA (55).

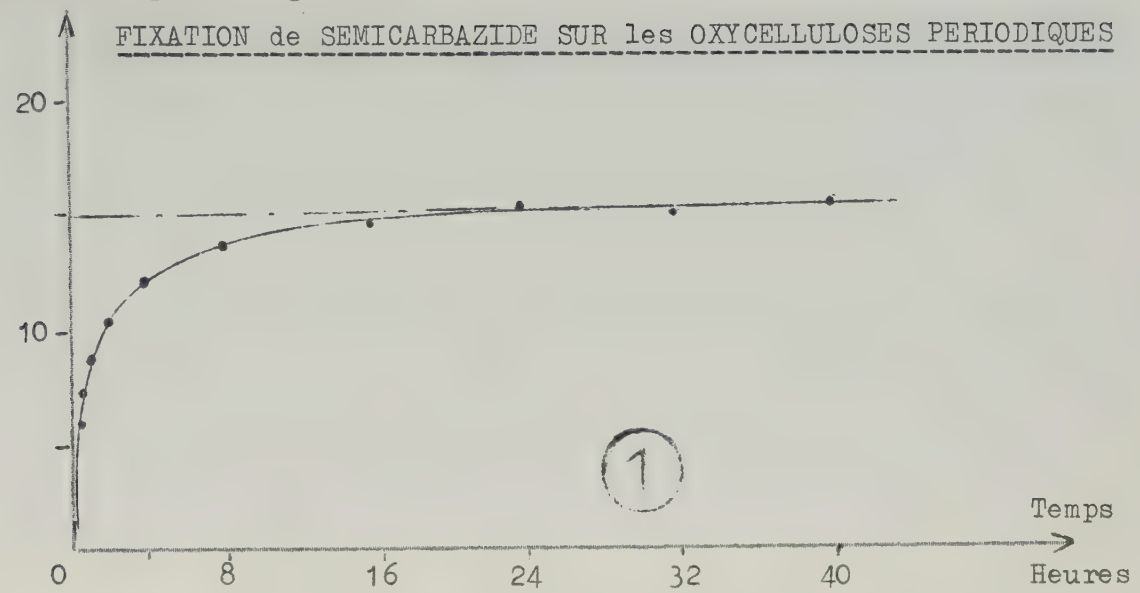
- D'autre part, la concentration de la solution de semicarbazide n'a pas beaucoup d'influence sur la vitesse de réaction, c'est-à-dire sur le temps nécessaire pour atteindre la saturation. Comme il est indispensable d'avoir des solutions assez diluées pour permettre une certaine précision, nous voyons que l'on n'aura aucun intérêt à utiliser des solutions plus concentrées pour permettre un dosage plus rapide.

b) Dosage radiochimique de la semicarbazide fixée, par utilisation de semicarbazide marquée au carbone 14.

b.1) Principe de la méthode. On fait réagir sur l'oxycellulose periodique une solution de semicarbazide contenant, en proportions connues, de la semicarbazide ordinaire et de la semicarbazide préparée à partir de carbone 14. On

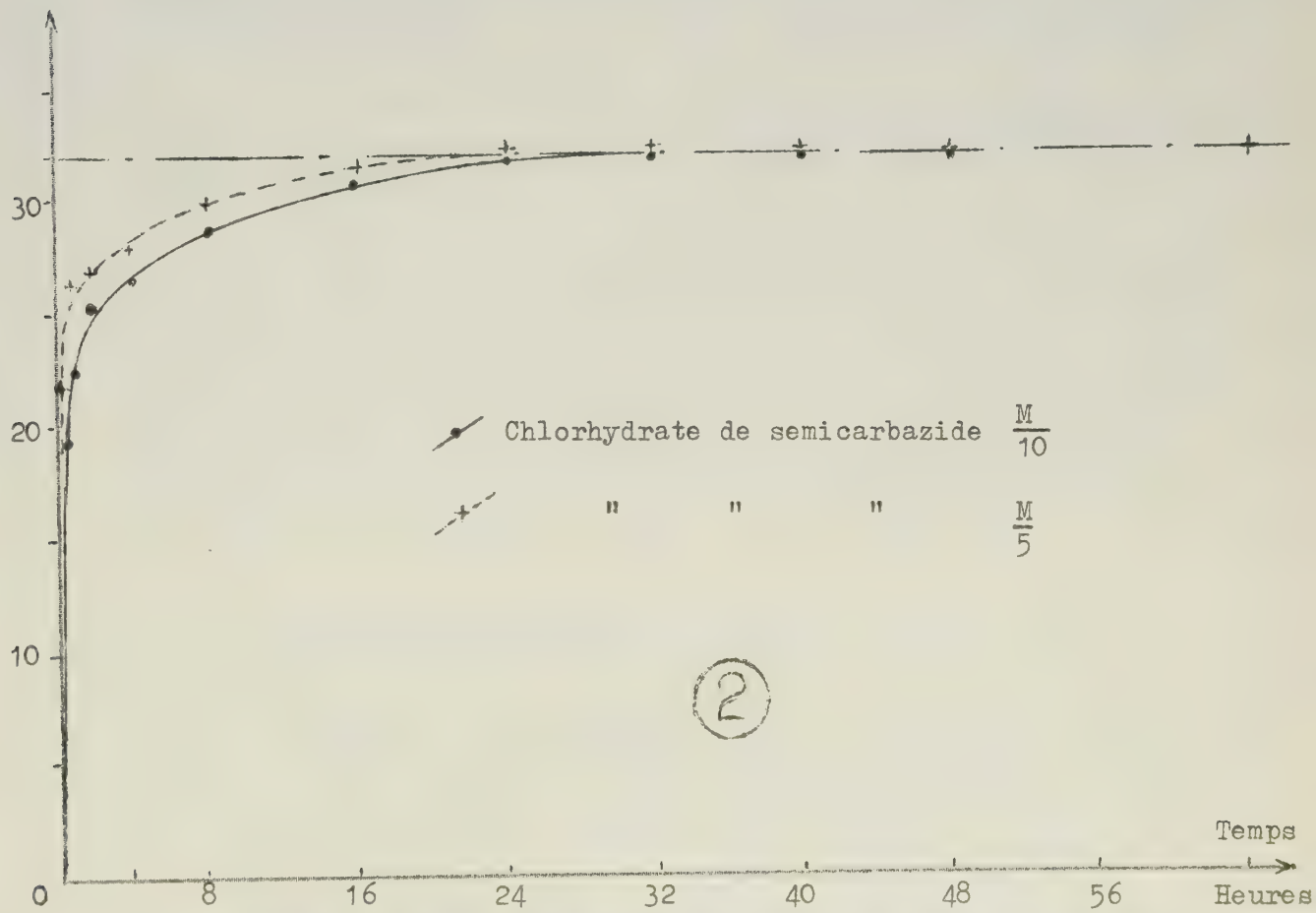
Millimoles de Semicarbazide
consommée par 100 g.

FIXATION de SEMICARBAZIDE SUR les OXYCELLULOSES PERIODIQUES



Oxycellulose periodique à 15 milliéq. de -CHO par 100 g.

Millimoles de Semicarbazide
consommée par 100 g.



Oxycellulose periodique à 32 milliéq. de -CHO par 100 g.

obtient donc un échantillon présentant une certaine radioactivité. On compare cette activité à celle d'un étalon sur lequel on a déposé un volume déterminé de la solution réagissante dont on connaît de façon précise la concentration. On déduit de la comparaison de ces activités, la quantité de semicarbazide fixée par l'échantillon étudié.

b.2) Manipulations. Un échantillon de forme circulaire découpé à l'emporte-pièces, est traité par la solution radioactive dans les conditions désirées. Il est soigneusement rincé et séché. Il est placé sur la fenêtre d'un compteur Geiger-Müller relié à une échelle de comptage. Le compteur transmet à l'échelle, qui l'enregistre, chaque impulsion due au passage d'un rayonnement ionisant entre l'armature du compteur et le fil central. On compte le nombre moyen de coups par minute.

Sur un morceau de tissu dont les caractéristiques géométriques sont exactement les mêmes que celles de l'échantillon étudié, on dépose à l'aide d'une microburette une quantité connue avec précision de la solution réagissante. On compte également pour cet étalon, le nombre de coups par minute au compteur Geiger-Müller.

On détermine aussi le "bruit de fond", c'est-à-dire le nombre de coups par minute dus à la radioactivité ambiante, au rayonnement cosmique, etc...

Remarque : En ce qui concerne la mesure d'activité de l'étalon, il est intéressant de signaler la constatation suivante : les résultats du comptage sur les deux faces de l'étalon ne sont pas les mêmes par suite d'une imprégnation non homogène du morceau de tissu par la solution et d'une autoabsorption du rayonnement β par la cellulose. Cette différence dans les résultats relatifs à chacune des faces de l'étalon pourraient avoir des répercussions gênantes sur la validité des mesures. Heureusement, nous avons fait la constatation suivante :

La moyenne du nombre de coups pour les deux faces d'un étalon est la même pour tous les étalons.

Etalon 1 face 1 : 7010	face 2 : 1020	Moyenne : 4015
" 2 " " : 3570	" " : 4420	" : 3995
" 3 " " : 2510	" " : 5580	" : 4045

C'est cette valeur moyenne que nous avons prise comme nombre de coups relatif à l'étalon.

Nous avons également procédé à quelques essais de mesure de l'activité des échantillons traités par la semicarbazide en utilisant une technique un peu différente : au lieu d'utiliser le compteur Geiger-Müller comme moyen de détection des rayonnements, on enduit l'échantillon radioactif d'un liquide scintillateur (solution dans le toluène d'un scintillateur organique) et on place le tout sur un photomultiplicateur qui transmet les impulsions à une échelle de comptage qui les enregistre. Mais cette technique est très difficile à utiliser de manière à avoir une bonne reproductibilité des résultats. Par exemple la moindre différence dans la couleur entre deux échantillons plus ou moins blancs a une énorme répercussion sur le taux de comptage. En effet, un échantillon plus blanc aura un meilleur rendement dans la transmission des scintillations du milieu où elles se produisent au dispositif photomultiplicateur. Etant donné les difficultés d'exécution nous avons renoncé à cette technique du scintillateur liquide.

b.3) Calculs. Soient :

P le poids de l'échantillon sec

X le nombre de coups/minute relatif à l'échant.

N " " " " " " à l'étalon

A " " " millimoles de semicarbazide déposées sur l'étalon

M le nombre de coups par minute dus au "bruit de fond".

Le nombre de millimoles de semicarbazide portées par 100 g. d'échantillon est donné par l'expression :

$$\frac{X - M}{P.(N - M)} . A . 10^8$$

b.4) Résultats. Une étude de la fixation de semicarbazide sur une oxycellulose periodique en fonction du temps donne les mêmes résultats que dans le cas où le dosage a été fait par une mesure de consommation : la saturation est atteinte au bout de 24 heures environ, pour une quantité de semicarbazide fixée égale au nombre de groupements carbonyles portés par le tissu. Ces résultats sont reportés dans le tableau III.

(Voir tableau III)

TABLEAU III

Oxycellulose periodique à 40 milliéq. de carbonyles par 100 g. traitée par une solution $\frac{M}{5}$ de chlorhydrate de semicarbazide.

Temps	5 min	15 min	30 min	1h	2h	4h	8h	16h	24h	32h	40h	64h
Semicarb. fixée Millimol / 100 g.	19,2	23,7	27,0	30,1	33,0	35,4	37,2	39,0	39,9	40,0	40,0	40,1

b.5 - Conclusions. Ces résultats permettent de conclure que la semicarbazide qui a été consommée au cours de la réaction de la solution de chlorhydrate de semicarbazide avec l'oxycellulose periodique, a bien été fixée sur celle-ci.

Etant donné que la fixation de semicarbazide sur les oxycelluloses est quantitative, et que nous avons trouvé une méthode de dosage de la semicarbazide effectivement fixée par les groupements carbonyles, nous proposons la méthode radiochimique décrite ci-dessus comme méthode de dosage des groupements carbonyles (aldéhydes ou cétones) des celluloses oxydées. Cette méthode demande évidemment un équipement de mesure assez complexe mais elle permet de faire avec une grande précision des dosages de groupements carbonyles sur des celluloses assez peu oxydées.

c) Conclusion de l'étude de fixation de semicarbazide sur les groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques.

Nous avons pu le constater par deux méthodes différentes : cette fixation est quantitative. Ceci veut dire que tous les groupements carbonyles de l'oxycellulose periodique sont transformés en groupements semicarbazones. Il sera donc possible d'utiliser cette réaction pour doser les groupements carbonyles présents sur une cellulose oxydée. Signalons qu'il ne sera pas possible par cette méthode, d'établir une distinction entre les fonctions aldéhydes et les fonctions cétones, la semicarbazide réagissant également avec les groupements carbonyles des deux types de fonctions.

D'autre part, il est intéressant de savoir qu'au cours des essais que nous effectuerons avec ces oxycelluloses saturées par la semicarbazide, nous n'aurons affaire qu'à des groupements semicarbazones, tous les groupements carbonyles ayant réagi avec la semicarbazide.

---==oOo==---

C H A P I T R E II

RESISTANCE AUX AGENTS ALCALINS DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES SATUREES PAR LA SEMICARBAZIDE

Nous avons constaté, au cours des essais préliminaires, que, dans les conditions dans lesquelles nous avions opéré, le traitement des oxycelluloses periodiques par la semicarbazide semblait protéger intégralement le tissu contre toute attaque par les agents alcalins. Ceci est d'ailleurs normal si l'on considère, comme nous l'avons fait lors de notre analyse des causes de la sensibilité des oxycelluloses periodiques aux agents alcalins, que c'est l'effet électron-accepteur par mésomérie du groupement présent sur le carbone 3 qui est responsable de la dégradation alcaline. En effet, le groupement -CH = N - NH - exerce un effet mésomère beaucoup moins intense que le groupement - CH = O. L'oxycellulose traitée par la semicarbazide sera donc beaucoup moins sensible aux alcalis que l'oxycellulose periodique puisque tous les groupements carbonyles ont été transformés en groupements semicarbazones. En fait, nous avons vu, lors de l'essai préliminaire que la protection exercée par la semicarbazide semblait totale. Il nous a paru important de savoir si cette protection complète subsiste lorsque certains facteurs changent. Les facteurs que nous ferons varier successivement sont :

- Le taux d'oxydation de la cellulose,
- La durée du traitement alcalin,
- La concentration du bain alcalin.

a) Variations de la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques traitées par la semicarbazide en fonction du taux d'oxydation.

A partir d'une série d'oxycelluloses periodiques, présentant des taux d'oxydation différents compris entre 0 et 100 milliéquivalents de carbonyles par 100 g., nous préparons par saturation par la semicarbazide, la série des oxycelluloses modifiées correspondantes. Sur les deux séries d'échantillons dont nous disposons alors, nous effectuons des mesures de résistance à la rupture, avant et après le traitement alcalin.

Rappelons que le traitement alcalin consiste en un bain de 600 cc de soude $\frac{N}{10}$ dans lequel on agite pendant une demi-heure à température ambiante, 10 g. environ de l'échantillon étudié.

Les résultats des différentes mesures de résistance à la rupture sont reportés dans le tableau IV et les graphiques 3 et 4.

TABLEAU IV

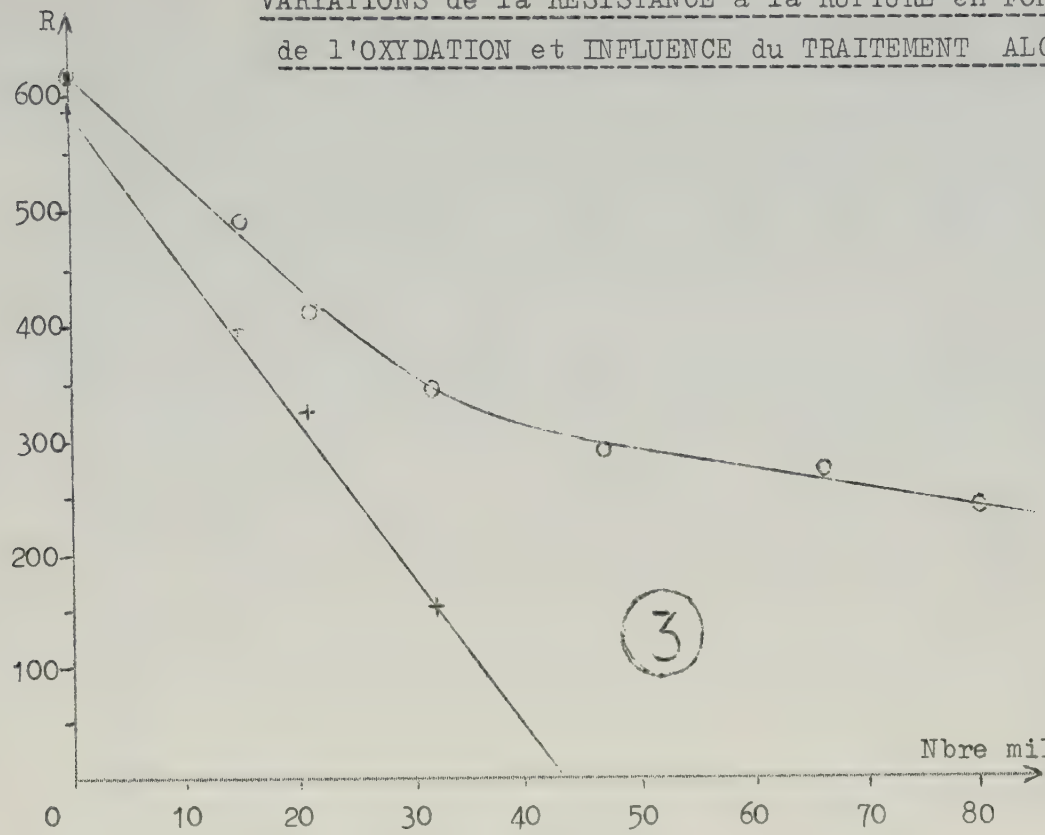
Nombre de milliéquivalents de carbonyles par 100 g. sur l'oxycellulose periodique.	Résistance à la rupture			
	Ox		OxSC	
	avant t trait. alc.	après t trait. alc.	avant t trait. alc.	après t trait. alc.
0	620	620	618	625
15	492	396	457	456
21	416	328	436	412
32	348	160	364	348
47	296	0	356	354
66	276	0	326	312
80	237	0	318	313

Ox = Oxycellulose periodique,

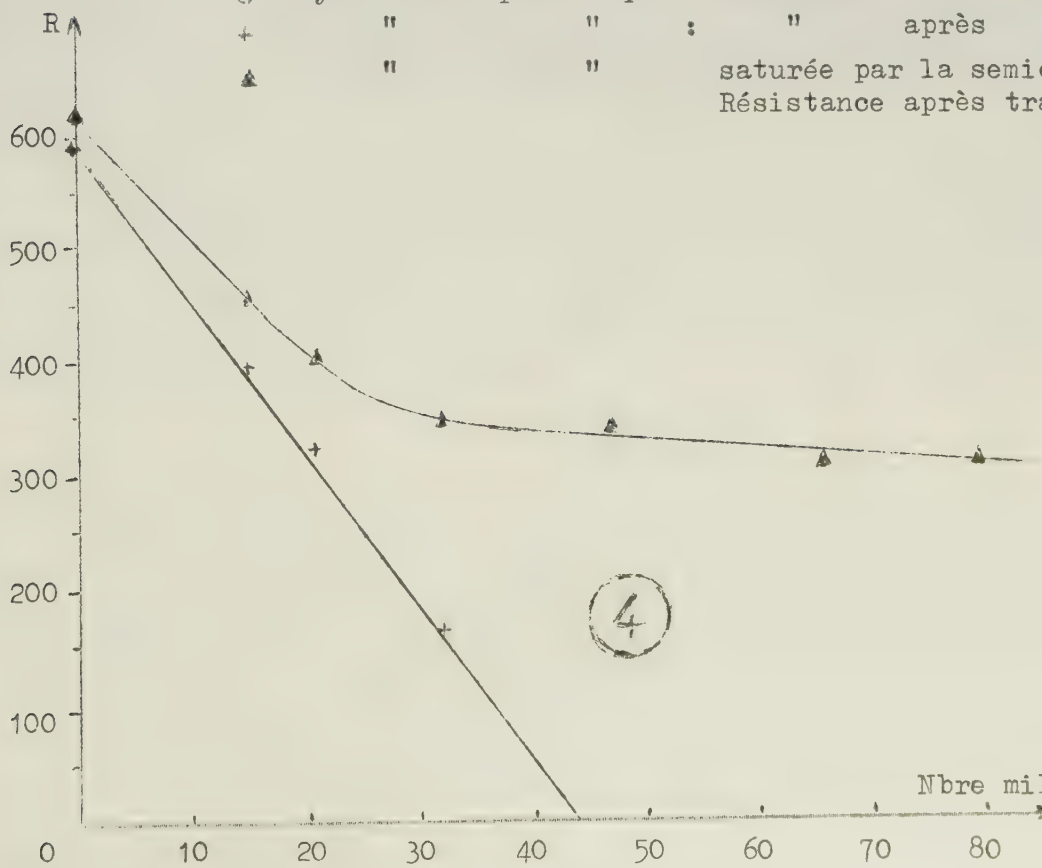
OxSC = Oxycellulose periodique + Semicarbazide.

Les résultats montrent que, quel que soit le taux d'oxydation de la cellulose par l'acide periodique, les échantillons d'oxycelluloses saturées par la semicarbazide ne subissent pratiquement aucune perte de ténacité au cours du traitement alcalin, alors que s'il n'y a pas eu saturation préalable par la semicarbazide, la perte de ténacité est considérable.

VARIATIONS de la RESISTANCE à la RUPTURE en FONCTION de l'OXYDATION et INFLUENCE du TRAITEMENT ALCALIN



○ Oxycellulose periodique : Résistance avant traitement alcalin
\+ " " : " après " "
▲ " " saturée par la semicarbazide : Résistance après traitement alcalin



La baisse de résistance à la rupture au cours du traitement alcalin pour une oxycellulose periodique, est naturellement fonction du taux d'oxydation. A partir de 45 milliéquivalents de carbonyles par 100 g., la dégradation est telle que l'échantillon se déchire, sous la simple action de l'agitation du bain alcalin. Il n'est par conséquent pas possible d'effectuer de mesures de résistance à la rupture, et c'est la raison pour laquelle nous avons donné à cette résistance la valeur zéro.

Dans le tableau IV, les résistances, mesurées avant et après le traitement alcalin des oxycelluloses traitées par la semicarbazide, sont en général supérieures à celles des oxycelluloses correspondantes mesurées avant le traitement alcalin. Cette différence s'explique de la façon suivante : les oxycelluloses periodiques subissent, dans les conditions ordinaires de conservation, une dégradation spontanée, d'autant plus rapide que le taux d'oxydation est plus élevé. L'expérience montre qu'après saturation par la semicarbazide, les oxycelluloses ne subissent plus cette dégradation. Ceci explique les différences que l'on obtient entre les résultats relatifs aux deux séries d'échantillons. En effet, un certain délai s'est écoulé entre la préparation de l'oxycellulose et son traitement par la semicarbazide d'une part et les mesures de résistance à la rupture sur les différents échantillons d'autre part. Pendant ce délai, l'oxycellulose a subi une dégradation que n'a pas subi le produit traité par la semicarbazide.

b) Etude de l'influence de la durée du traitement alcalin sur la résistance à la rupture des oxycelluloses saturées par la semicarbazide.

Nous faisons subir à des échantillons d'une oxycellulose periodique, avant et après saturation par la semicarbazide, des traitements alcalins tels qu'ils ont été définis au cours de l'expérience précédente, mais en faisant varier leur durée entre 0 et 4 heures. Les résultats des mesures de résistance à la rupture sur les échantillons étudiés sont reproduits dans le tableau V et reportés sur le graphique 5.

TABLEAU V

Durée du traitement alcalin		0	5 min	10 min	15 min	30 min	1h	1h 30	2h	4h
Résistance à	Ox	529	392	360	356	366	324	316	306	303
la rupture	OxSC	544	523	523	529	520	526	519	512	507

Ox = Oxycellulose periodique. OxSC = Oxycellulose + semicarbazide

Les résultats montrent que, dans les limites de temps étudiées, le traitement alcalin ne provoque aucune dégradation sensible sur les oxycelluloses periodiques saturées par la semicarbazide. L'écart entre les valeurs de la résistance à la rupture pour l'oxycellulose non modifiée et pour l'oxycellulose traitée par la semicarbazide reste le même quelle que soit la durée du traitement alcalin. La légère pente de la courbe des résistances, qui est approximativement la même dans les deux cas, est due à une dégradation normale de la cellulose en présence d'une solution alcaline. En effet, si l'on soumet une cellulose non oxydée aux mêmes traitements alcalins que les échantillons ci-dessus, et que l'on trace la courbe des résistances à la rupture en fonction de la durée du traitement alcalin, on obtient une droite rigoureusement parallèle aux parties rectilignes des courbes tracées sur le graphique 5. Cette légère dégradation que l'on constate et qui va en augmentant avec la durée du traitement alcalin, est donc indépendante des différentes modifications apportées sur la cellulose (oxydation et traitement par la semicarbazide) et n'est due qu'aux propriétés classiques de la chaîne macromoléculaire de la cellulose non oxydée. Il est, en effet, bien connu qu'en milieu alcalin, la cellulose non oxydée subit une lente dégradation qui affecte les extrémités de chaînes.

c) Influence de la concentration du bain alcalin sur la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques saturées par la semicarbazide.

Une série d'échantillons d'une oxycellulose periodique, dont une partie a été traitée par la semicarbazide, est soumise à des traitements alcalins par des bains de soude caustique de concentrations variables. Les concentrations varient entre 1 et 80 g. de soude par litre. Les autres caractéristiques du traitement alcalin sont identiques à celles qui ont été définies précédemment.

Les résultats de cette étude sont reproduits dans le tableau VI et sur le graphique 6.

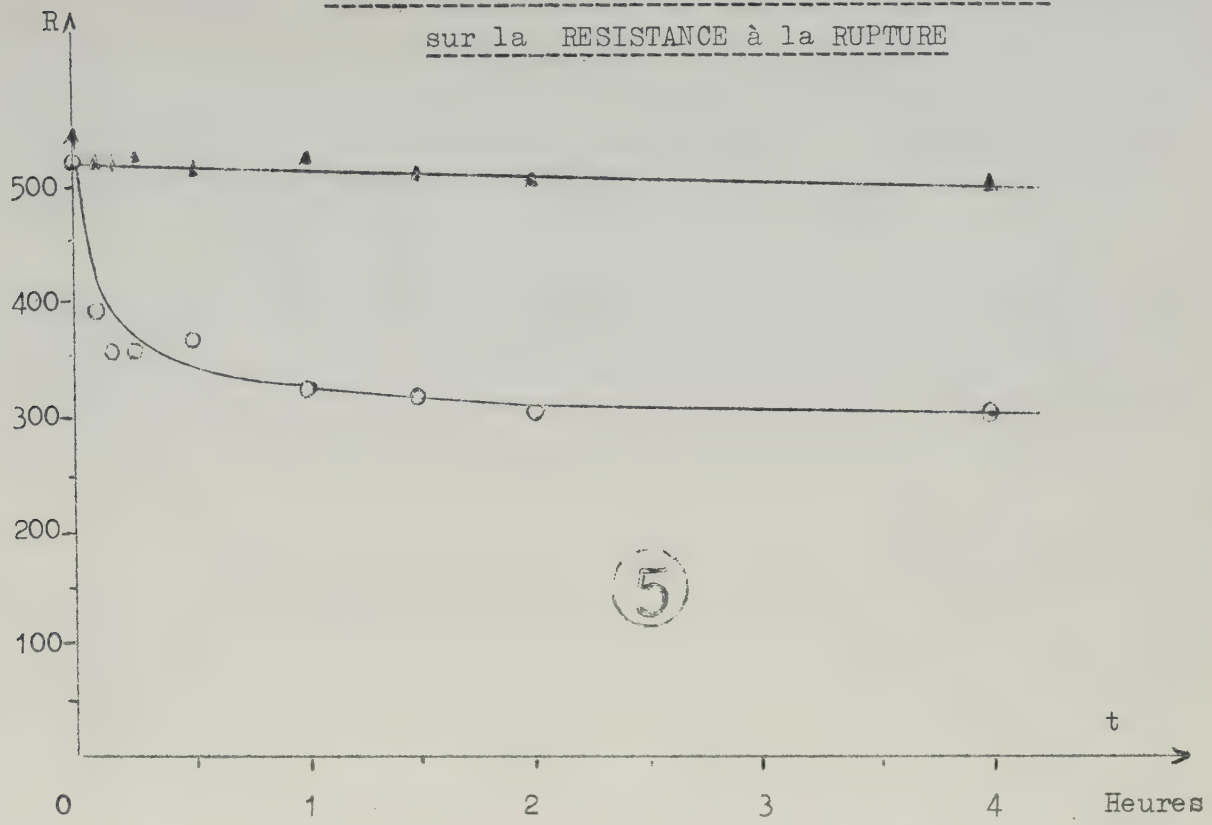
TABLEAU VI

Concentration (g/l)		1	2	4	8	20	40	60	80
Résistances à la rupture	Ox	315	320	326	324	314	307	299	288
	OxSC	509	502	518	478	509	499	479	483

Ox = Oxycellulose periodique,

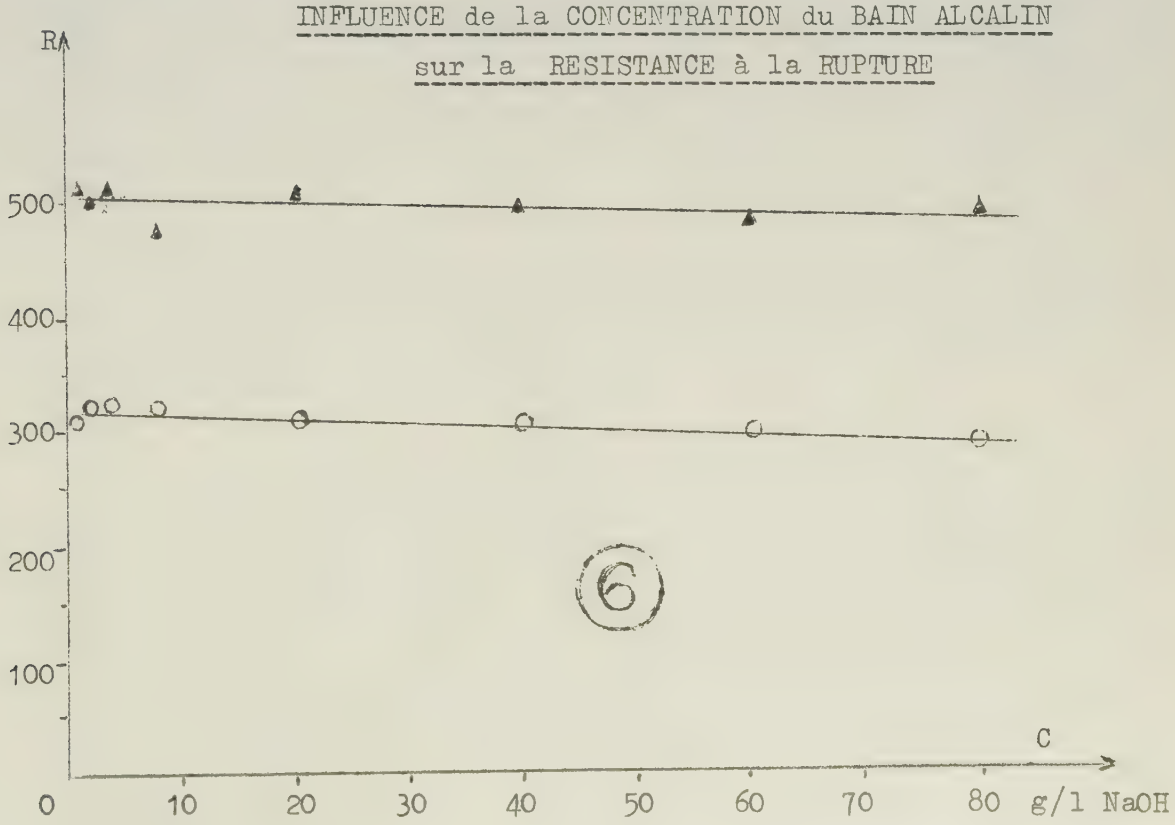
OxSC = Oxycellulose + semicarbazide.

INFLUENCE de la DUREE du TRAITEMENT ALCALIN
sur la RESISTANCE à la RUPTURE



5

INFLUENCE de la CONCENTRATION du BAIN ALCALIN
sur la RESISTANCE à la RUPTURE



6

○ Oxycellulose periodique
▲ " " + semicarbazide

Ici encore, la protection par la semicarbazide reste totale pour toute l'étendue du domaine de concentrations étudié. De même que dans le cas précédent, les deux types de tissus subissent une légère dégradation, qui croît avec la concentration, mais qui est due aux propriétés de la cellulose non oxydée.

Conclusions . De la série d'expériences qui précède, il ressort que le fait de transformer les fonctions aldéhydes de l'oxycellulose periodique en groupements semicarbazones fait disparaître totalement la sensibilité aux solutions alcalines de ces oxycelluloses. Cette protection subsiste dans un grand domaine de concentrations du bain alcalin, et quelle que soit la durée du traitement.

Nous constatons que la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques mesurées après traitement alcalin, ne varie pratiquement pas quand ce traitement devient plus énergique (par augmentation de la durée ou de la concentration), la légère baisse de résistance enregistrée étant due à des propriétés normales de la chaîne macromoléculaire de cellulose, et non pas aux différentes modifications apportées au cours des traitements que nous avons fait subir à cette cellulose. Ceci veut dire que, quand elle est soumise à l'action d'une solution alcaline, l'oxycellulose periodique subit immédiatement, dès l'instant où elle est en contact avec le réactif en solution, une dégradation importante. La concentration et la durée du traitement alcalin n'ont pratiquement aucune influence sur les caractéristiques de cette dégradation. Tout se passe donc comme si cette dégradation avait été préparée et que la présence d'un agent alcalin suffisait à la rendre effective. Et puisque cette dégradation est fonction uniquement du taux d'oxydation, nous sommes amenés à conclure que c'est au cours de l'oxydation periodique qu'elle avait été préparée.

Nous comprenons bien, maintenant, quel sens A. MELLER donnait à l'expression "dégradation potentielle" (10b). Cette dégradation potentielle est consécutive à la répartition électronique particulière du groupement carbonyle.

Nous avions prévu que la modification de cette répartition électronique, par la transformation des groupements carbonyles, devait permettre une protection vis-à-vis des traitements alcalins. Le fait que cette protection soit, non pas partielle, mais totale s'explique de la façon suivante : la liaison entre l'atome d'hydrogène et le carbone n° 4, n'étant plus affectée par l'effet électron-accepteur du groupement voisin, est maintenant suffisamment solide pour que l'atome d'hydrogène n'ait plus aucun caractère acide, et, par conséquent, pour qu'il ne puisse plus être déplacé par une base. Cet hydrogène ne pouvant plus être déplacé, le processus exposé au cours de l'étude bibliographique, qui aboutit à une rupture de la chaîne, ne se produit plus.

Ajoutons que, étant donné que pour des celluloses oxydées présentant, dans leur structure, des groupements carbonyles tels que des fonctions cétones sur les carbones 2 et 3 ou une fonction aldéhyde sur le carbone 6, le mécanisme de la dégradation en milieu alcalin est le même que pour les oxycelluloses periodiques, le type de protection que nous proposons sera également valable. En particulier, il sera possible de supprimer, par simple traitement à la semicarbazide, la sensibilité alcaline des celluloses oxydées au cours des opérations de blanchîment.

---=oOo=---

C H A P I T R E III

INFLUENCE DU TRAITEMENT DES OXYCELLULOSES PAR LA SEMICARBAZIDE SUR LE JAUNISSEMENT DE CELLES-CI AU COURS DU CHAUFFAGE

Nous avions vu, au cours de l'étude bibliographique, qu'il existait un lien entre la présence des groupements carbonyles et la tendance au jaunissement des celluloses oxydées. Puisque c'est le groupement carbonyle qui est le principal responsable du jaunissement à la chaleur, il est probable que la transformation de ce groupement carbonyle en groupement semicarbazone aura une influence, soit dans un sens, soit dans l'autre, sur ce jaunissement.

C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à une étude du jaunissement des oxycelluloses periodiques, traitées ou non par la semicarbazide, au cours d'un vieillissement accéléré, c'est-à-dire au cours du chauffage.

a) Mesure du jaunissement.

Il importe de disposer d'une méthode qui permette de chiffrer l'état de jaunissement d'un tissu, afin de pouvoir comparer, par des valeurs numériques, le degré de dégradation de deux échantillons et, par là, de pouvoir juger de l'efficacité d'un traitement de protection.

Il existe, à l'heure actuelle, plusieurs méthodes, basées sur le même principe et qui diffèrent entre elles par des détails techniques et par la forme d'expression du résultat (27) (29) (30) (31) (56) (57) (58). Le principe commun à toutes ces méthodes est le suivant : on compare la lumière diffusée par l'échantillon étudié à la lumière diffusée par un témoin blanc.

Nous avons retenu, pour nos essais, la technique qui consiste à comparer la diffusion par réflexion, pour certaines longueurs d'onde, dans le cas de l'échantillon jauni et dans le cas d'un témoin

blanc. Ces mesures ont été réalisées à l'aide du photocolorimètre TOUSSAINT-PINTE (31) (59).

Le jaunissement est exprimé par le coefficient de jaune (C_j) dont la définition est la suivante :

$$C_j = (J + O) - (Vi + B)$$

où :

J, O, Vi, B, sont les pourcentages par rapport au témoin des lumières diffusées par l'échantillon, respectivement dans le jaune (0,575 μ), l'orangé (0,620 μ), le violet (0,410 μ) et le bleu (0,460 μ). En ce qui nous concerne, nous travaillons sur des échantillons qui n'ont pas été blanchis, c'est-à-dire qu'ils présentent déjà un coefficient de jaune non nul. Nous étudierons donc, de préférence, les variations de l'augmentation du coefficient de jaune par rapport à la valeur initiale, en fonction des traitements appliqués aux échantillons. Cette augmentation du coefficient de jaune sera notée $\triangle C_j$.

b) Essai préliminaire.

Nous avons voulu voir, au cours d'un essai préliminaire, si la transformation des groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques en groupements semicarbazones, favorisait, ou, au contraire, ralentissait le jaunissement.

Nous avons soumis à des traitements à l'étude à 80° C pendant des temps variables, des échantillons d'une oxycellulose periodique à 15 milliéquivalents de carbonyle par 100 g., et des échantillons de la même oxycellulose préalablement traitée par la semicarbazide. Nous avons pu constater rapidement que le jaunissement de l'oxycellulose traitée par la semicarbazide était beaucoup moins rapide que celui de l'oxycellulose non traitée. Nous avons déterminé, pour chaque durée du traitement, la valeur du coefficient de jaune des différents échantillons, et nous en avons déduit, par soustraction de la valeur initiale, l'augmentation de ce coefficient de jaune au cours du traitement pour les deux catégories de tissus. Les résultats de cet essai préliminaire sont inscrits dans le tableau VII et reportés sur le graphique 7.

(Voir tableau VII)

TABLEAU VII

Durée d'exposition	Oxycellulose		Oxycellulose + semicarbazide	
	C_j	$\triangle C_j$	C_j	$\triangle C_j$
0	18	0	18	0
16h	24	6	20	2
24h	24	6	21	3
2 jours	25	7	21	3
4 "	30	12	22	4
6 "	31	13	21	3
8 "	33	15	22	4
10 "	33	15	22	4
12 "	34	16	21	3
16 "	35	17	24	6
20 "	38	20	26	8
22 "	40	22	27	9
25 "	42	24	32	14
26 "	43	25	34	16
27 "	44	26	35	17
28 "	45	27	36	18

Il apparaît que les appréciations visuelles sont confirmées par les résultats numériques. La semicarbazide exerce une protection qui est réelle et efficace, si elle n'est pas totale. En effet, à la température de 80° C, il faut, dans le cas de l'oxycellulose periodique, 16 heures pour atteindre la valeur 6 de l'augmentation du coefficient de jaune, c'est-à-dire un tiers de la valeur initiale, alors que dans le cas de l'oxycellulose traitée par la semicarbazide, il faut 16 jours pour atteindre cette même augmentation, dans des conditions identiques.

Etant donné l'intérêt que présente la semicarbazide, du point de vue du retard au jaunissement, nous nous proposons d'effectuer une étude plus systématique du jaunissement des oxycelluloses

periodiques traitées ou non par la semicarbazide. Le temps nécessaire pour obtenir un jaunissement appréciable des échantillons à 80° C (20 jours) étant assez long, nous opérerons de préférence à 100° C où le jaunissement est beaucoup plus rapide pour les deux catégories d'échantillons.

c) Etude de l'influence de la fixation de semicarbazide sur le jaunissement des oxycelluloses periodiques en fonction du temps et du taux d'oxydation.

Nous disposons de deux séries d'échantillons :

1° - Une série d'oxycelluloses periodiques dont les taux d'oxydation sont respectivement 17,7 - 24,5 - 31,0 - 43,0 - 51,0 et 73,6 milliéquivalents de carbonyles par 100 g.

2° - La série des mêmes oxycelluloses après traitement par la semicarbazide.

En plus, nous étudierons le comportement à la chaleur, dans les mêmes conditions, de la cellulose normale non oxydée dont nous sommes partis pour préparer les échantillons ci-dessus.

Ces différents échantillons sont soumis à des traitements de durées variables (entre 0 et 10 jours) à l'étuve, à la température de 100° C. Dans chaque cas, nous déterminerons la valeur du coefficient de jaune et son augmentation par rapport à la valeur initiale.

Les résultats relatifs à cette série de mesures sont inscrits dans le tableau VIII et reportés sur les graphiques 8 à 20.

(Voir tableau VIII)

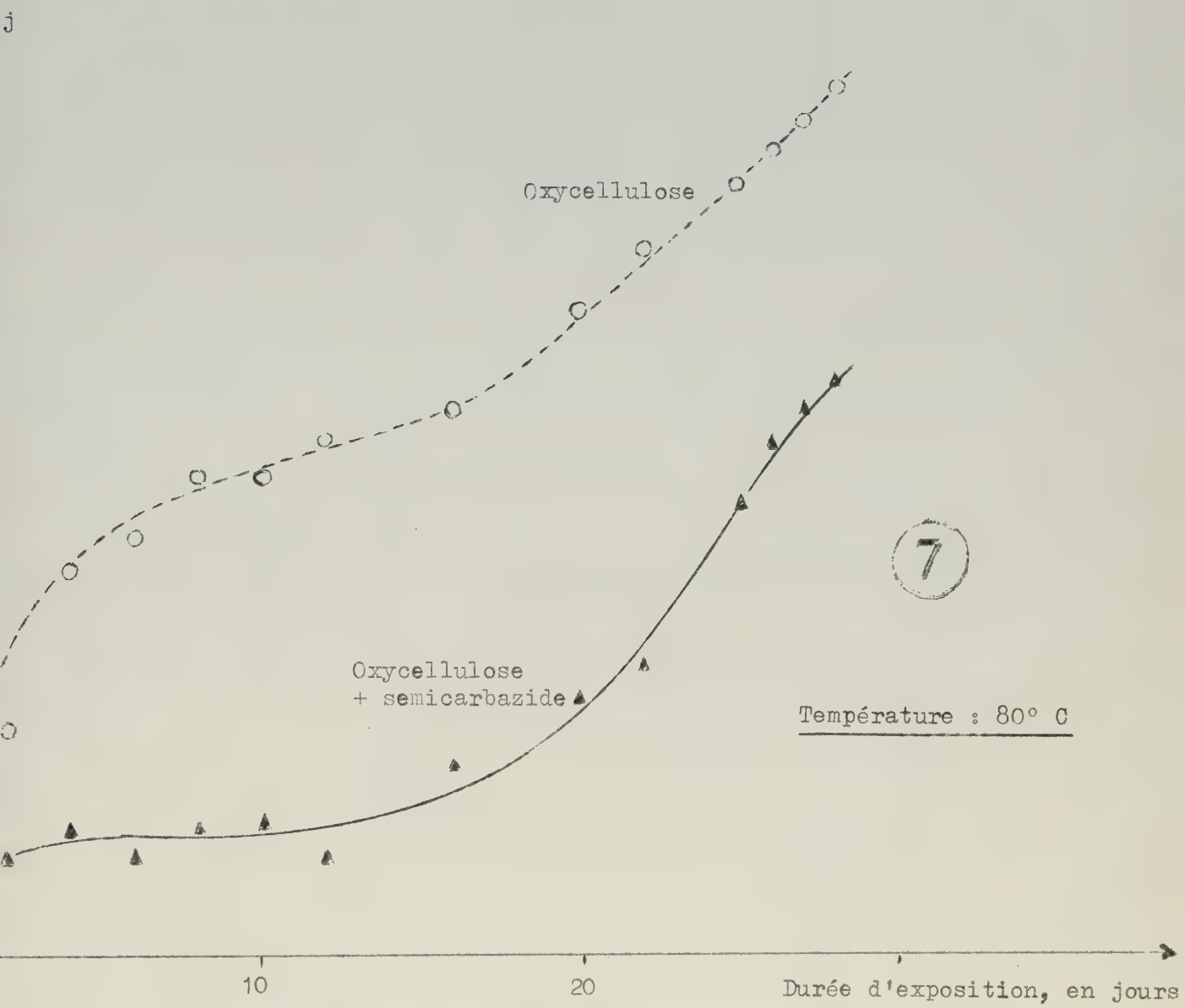

j
Oxycellulose
Oxycellulose
+ semicarbazide
7
Température : 80° C
10
20
Durée d'exposition, en jours

TABLEAU VIII

Durée de l'exposition	Augmentation du coefficient de jaune												
	Oxycellulose periodique (milliéq. de -CHO par 100 g.)							Oxycellulose + semicarbazide					
	0	17,7	24,5	31,0	43,0	51,0	73,6	17,7	24,5	31,0	43,0	51,0	73,6
16 heures	1	5,5	6,5	7,5	10	12	21	3	3,5	3,5	4,5	5,5	5,5
24 "	2	6	8,5	10	12,5	13,5	25	3,5	4,5	4,5	6	7,5	9
48 "	2,5	11	14	14,5	16,5	19,5	27,5	4,5	5,5	5,5	7	8,5	9
3 jours	3	13	16	16,5	17,5	22,5	30	5,5	7	8,5	10	13,5	15
5 "	4	15	18	19	24	26	33,5	12	14	15	18,5	20	23
7 "	7	23,5	27	29	33	34	37,5	20	24	24	29	31	35
9 "	9	27,5	31	35	35,5	37,5	40	30	34	36	37,5	37,5	38

A partir de ces valeurs, nous avons tracé deux séries de graphiques représentant, pour les deux types d'échantillons :

1° - L'augmentation du coefficient de jaune pour un taux d'oxydation donné en fonction de la durée du traitement thermique (courbes 8 à 13).

2° - L'augmentation du coefficient de jaune pour une durée donnée du traitement thermique en fonction du taux d'oxydation de la cellulose. (courbes 14 à 20).

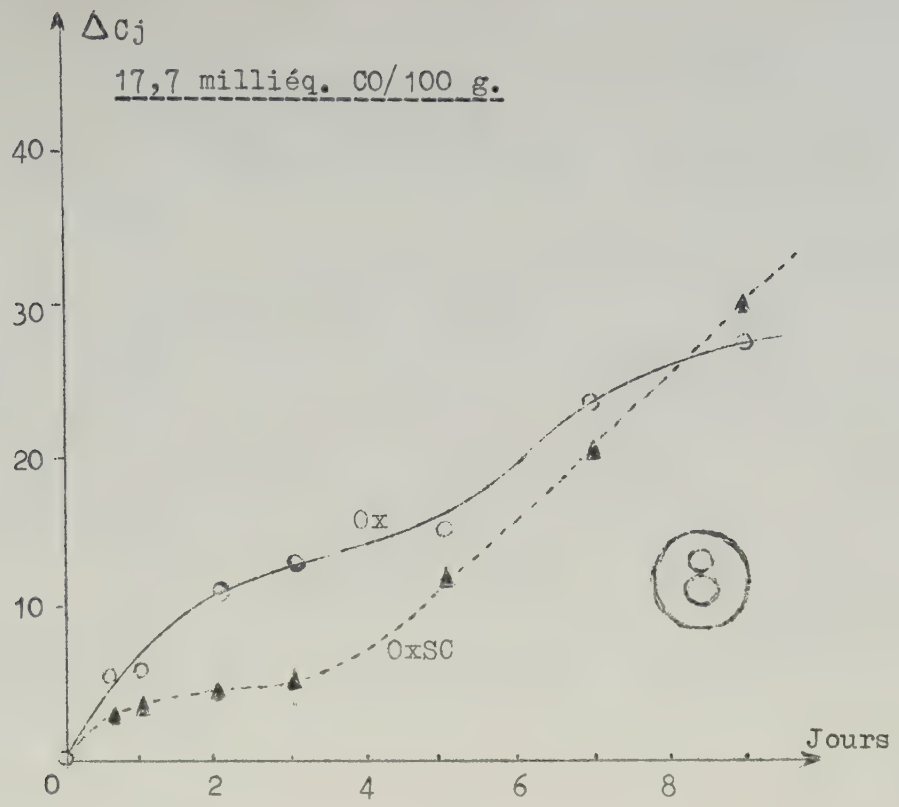
Les courbes cinétiques, (8 à 13), nous montrent l'efficacité de la protection par la semicarbazide, et le retard que la fixation de celle-ci sur les fonctions aldéhydes de l'oxycellulose periodique, introduit dans le jaunissement.

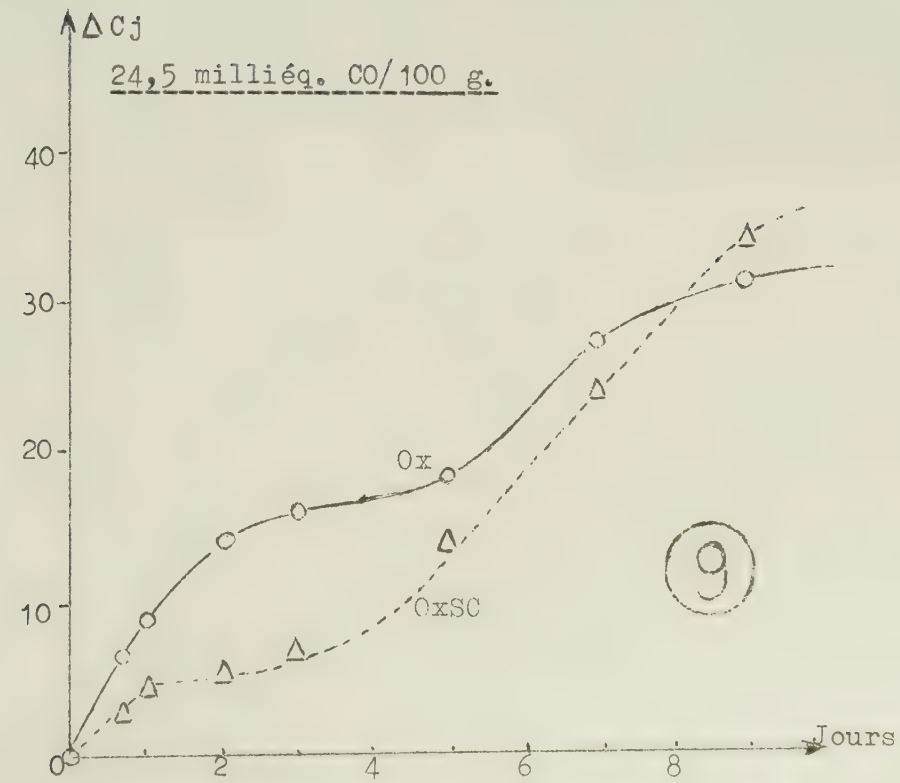
Si nous examinons la forme de ces courbes, nous constatons que, dans tous les cas, le jaunissement semble se faire en deux étapes, et ceci, aussi bien pour l'oxycellulose periodique que pour l'oxycellulose traitée par la semicarbazide. La courbe se décompose en effet en deux parties distinctes : dans une première partie, le jaunissement est, au début, assez rapide, puis il se ralentit et il y a un palier. Au bout d'un certain temps, et c'est ici que commence la deuxième étape, le jaunissement augmente de nouveau assez rapidement pour se ralentir encore.

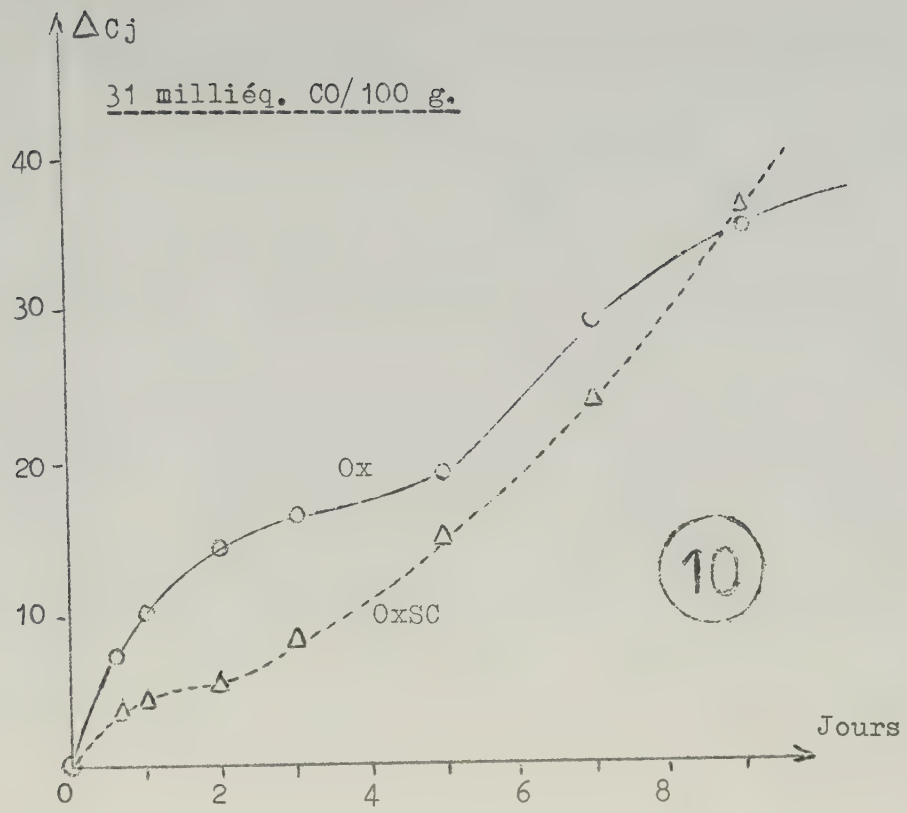
Le premier palier se produit toujours, avec l'oxycellulose traitée par la semicarbazide, pour une valeur de l'augmentation du coefficient de jaune nettement inférieure à celle qui correspond au palier de l'oxycellulose periodique non traitée. Ensuite, au cours de la deuxième étape, l'oxycellulose traitée par la semicarbazide jaunit beaucoup plus vite que l'oxycellulose non traitée, et le coefficient de jaune de la première devient égal, puis supérieur à celui de la seconde. Tout se passe comme s'il y avait formation d'un composé coloré au cours de la première étape, et que ce composé se transformait sous l'action de la chaleur en un deuxième composé encore plus coloré. Le fait que ce deuxième produit soit plus coloré dans le cas de l'oxycellulose traitée par la semicarbazide peut sans doute s'expliquer par une plus grande complexité de la molécule en transformation. (Existence de liaisons carbone-azote supplémentaires).

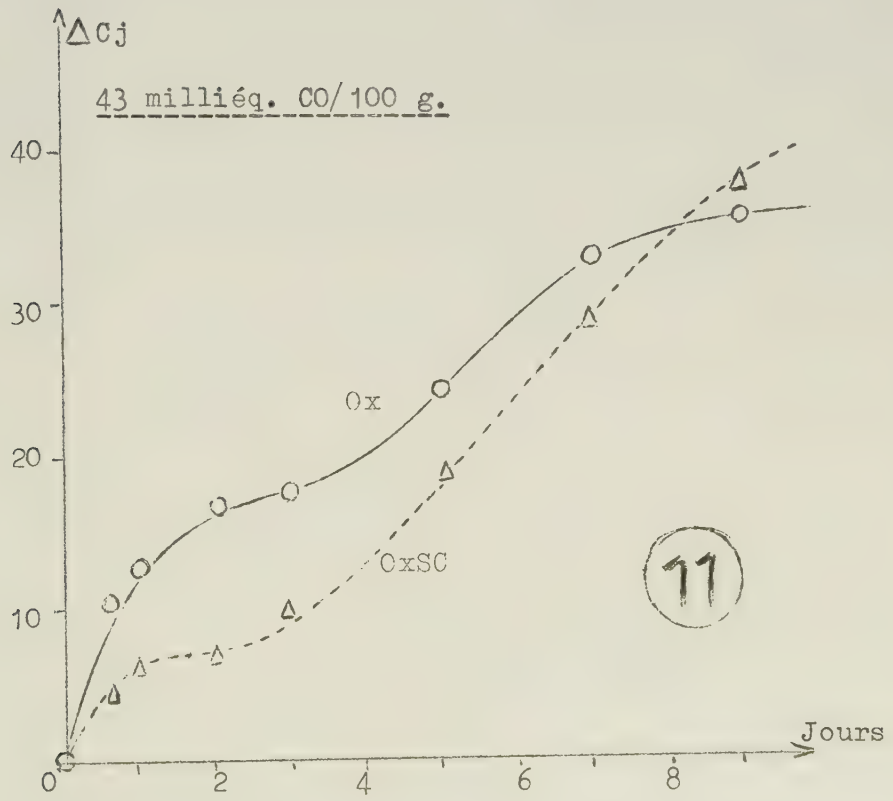
d) Influence de la fixation de semicarbazide sur les variations de la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques soumises à un traitement thermique.

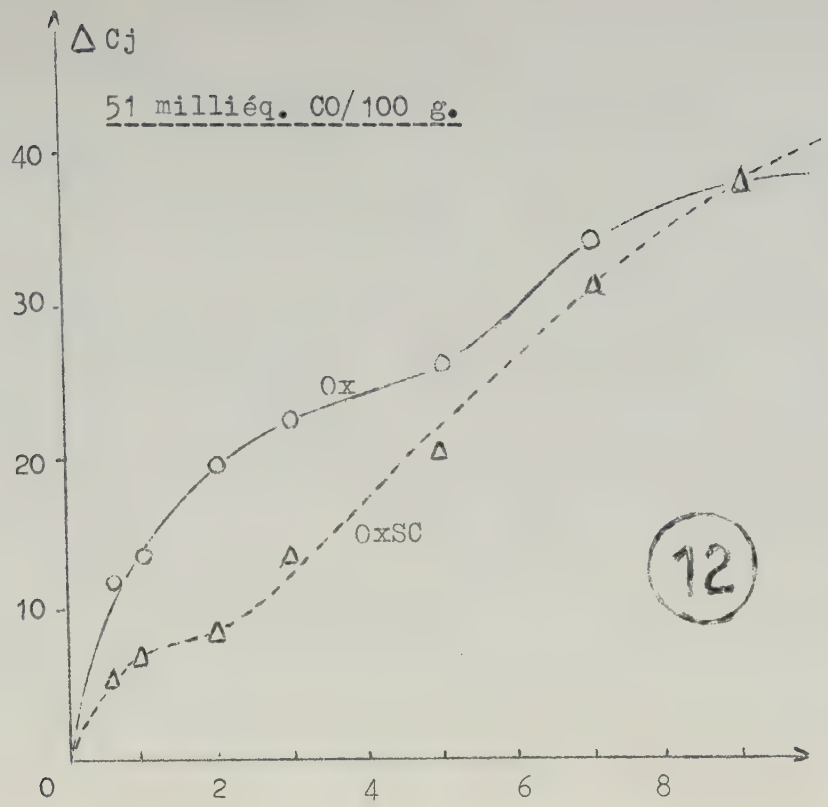
Sur certains des échantillons obtenus au cours des expériences qui précèdent, nous avons réalisé des mesures de résistance

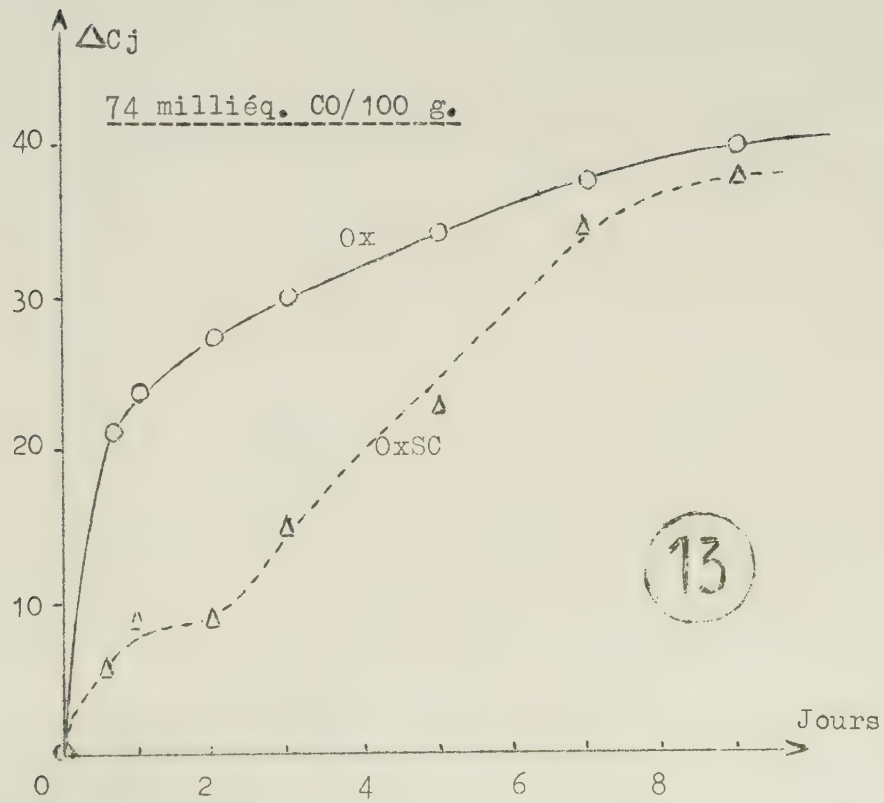

Δcj
17,7 milliéq. CO/100 g.
40
30
20
10
0
2
4
6
8
Jours
Ox
OxSC
8

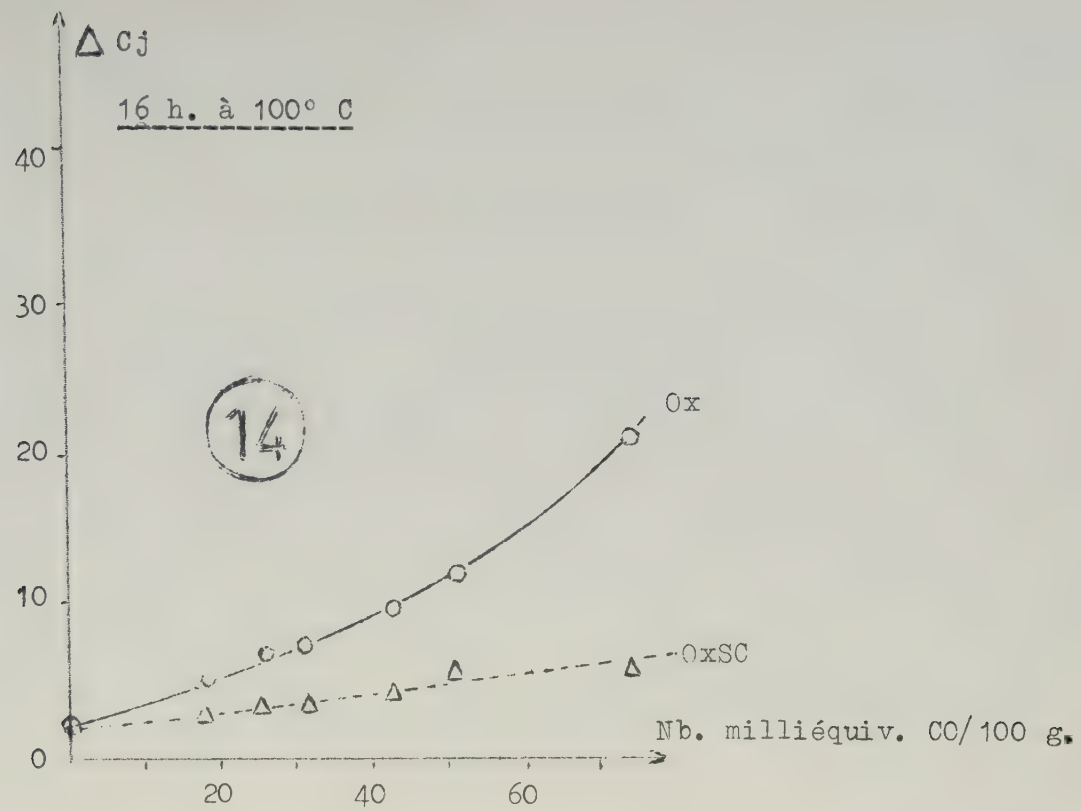

Δcj
24,5 milliéq. CO/100 g.
40
30
20
10
0
2
4
6
8
Jours
Ox
OxSC
9

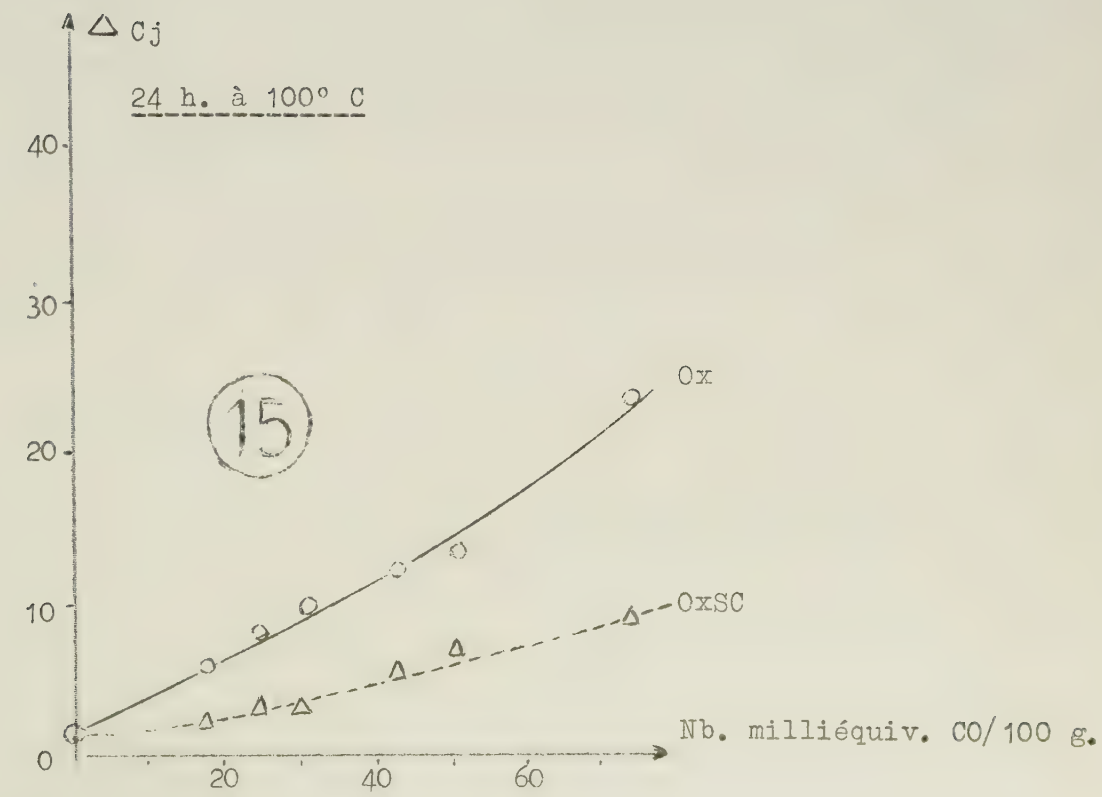

Δ Cj
31 milliéq. CO/100 g.
40
30
20
10
Ox
OxSC
10
Jours
0
2
4
6
8

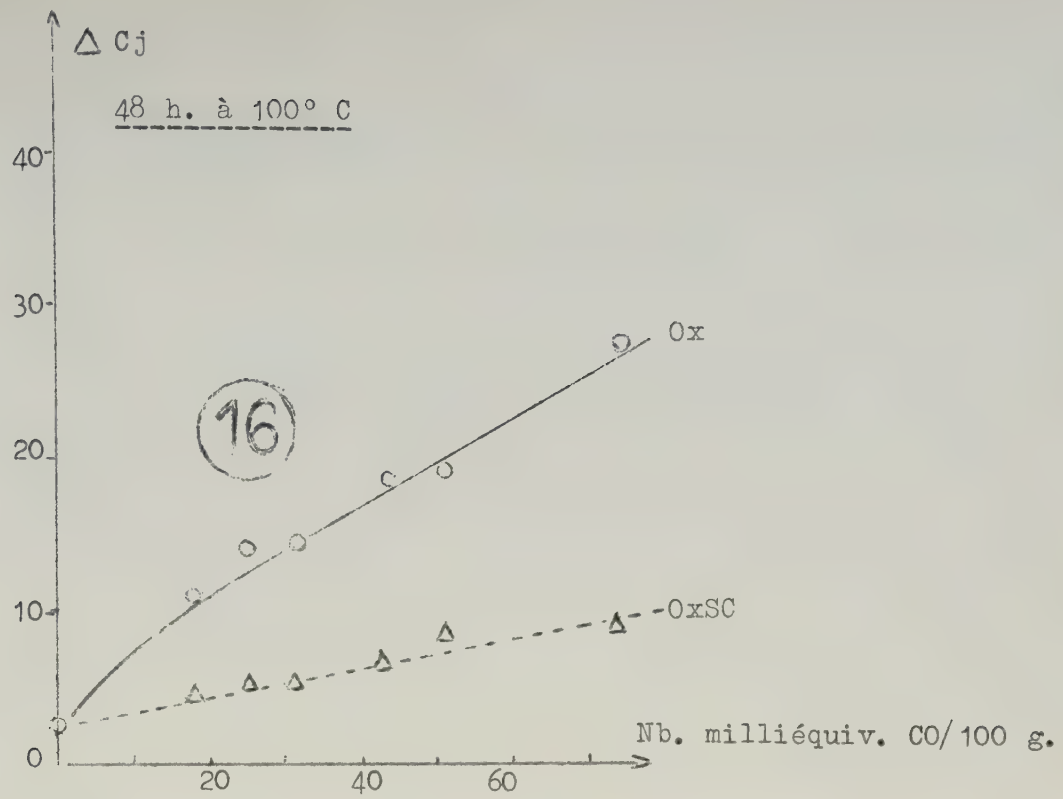

Δ Cj
43 milliéq. CO/100 g.
40
30
20
10
Ox
OxSC
11
Jours
0
2
4
6
8

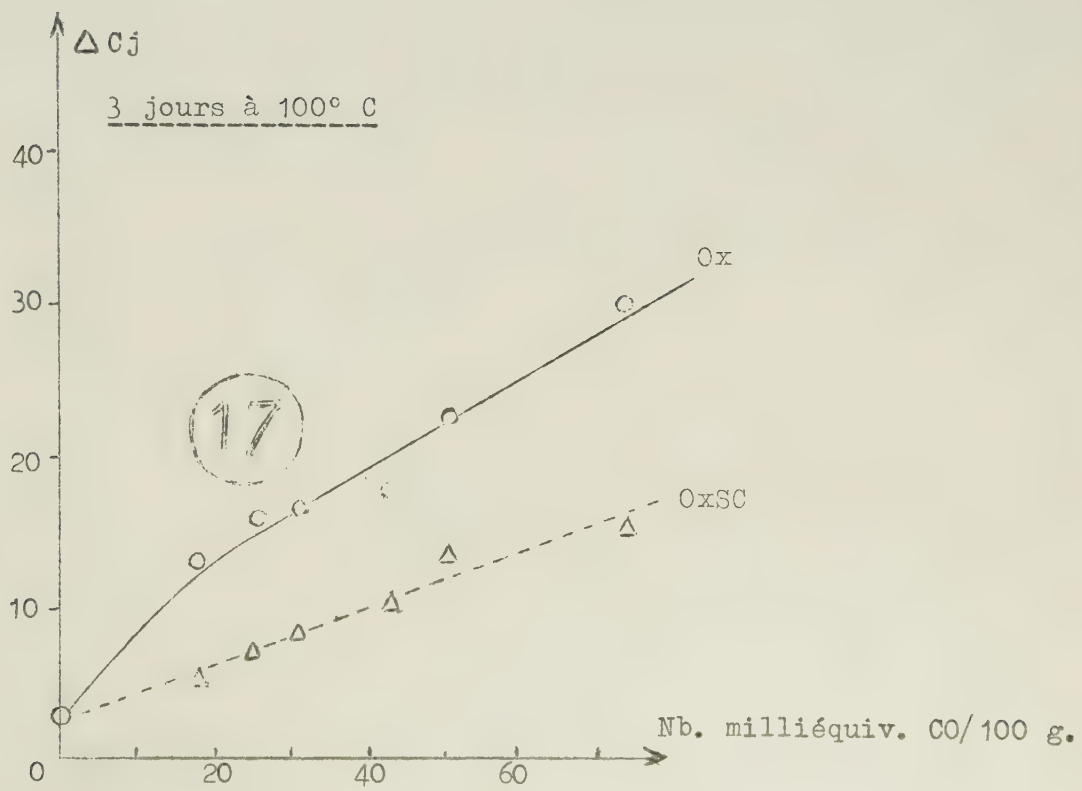

Δ Cj
51 milliéq. CO/100 g.
40
30
20
10
0
2
4
6
8
Ox
OxSC
12

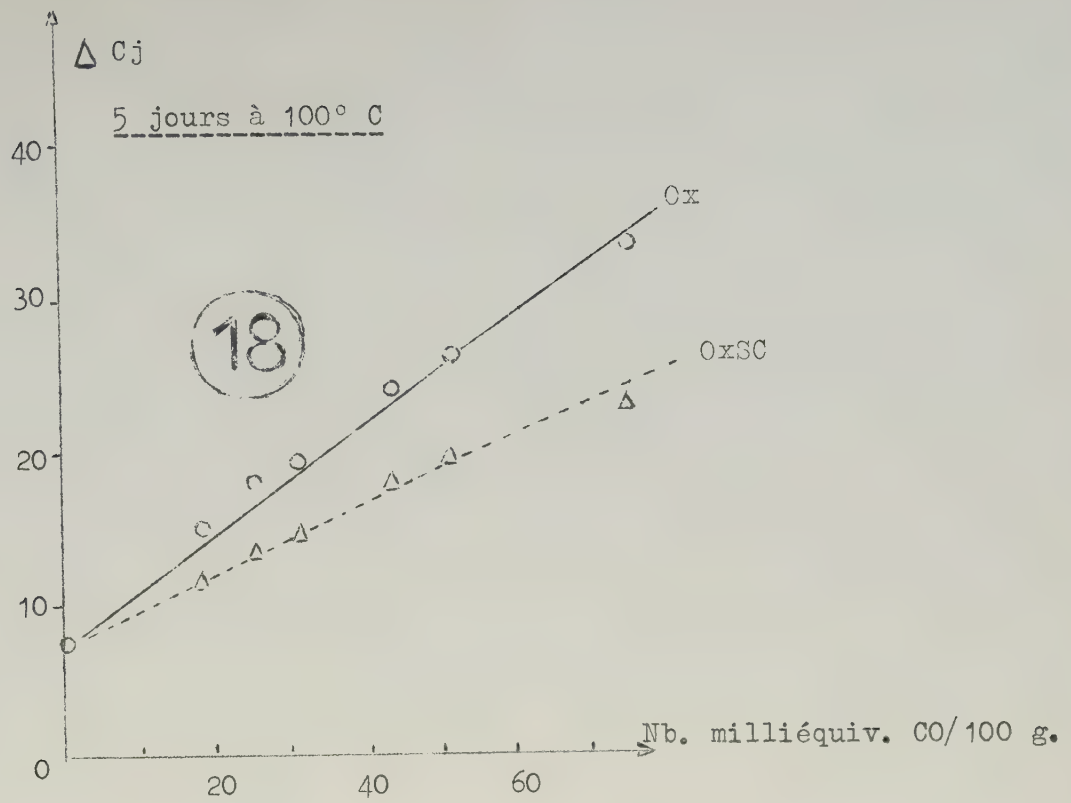

ΔCj
74 milliéq. CO/100 g.
40
30
20
10
0
2
4
6
8
Ox
OxSC
13
Jours

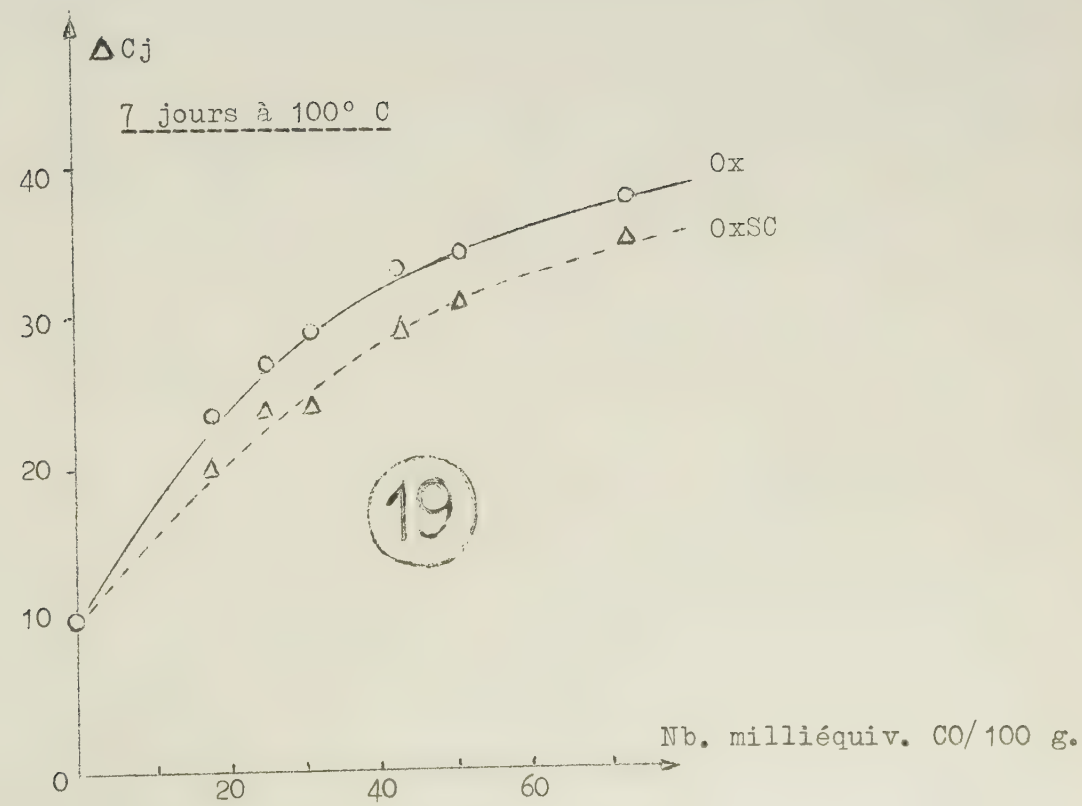

Δ Cj
16 h. à 100° C
40
30
20
10
0
14
Ox
OxSC
Nb. milliéquiv. CO/100 g.
20
40
60

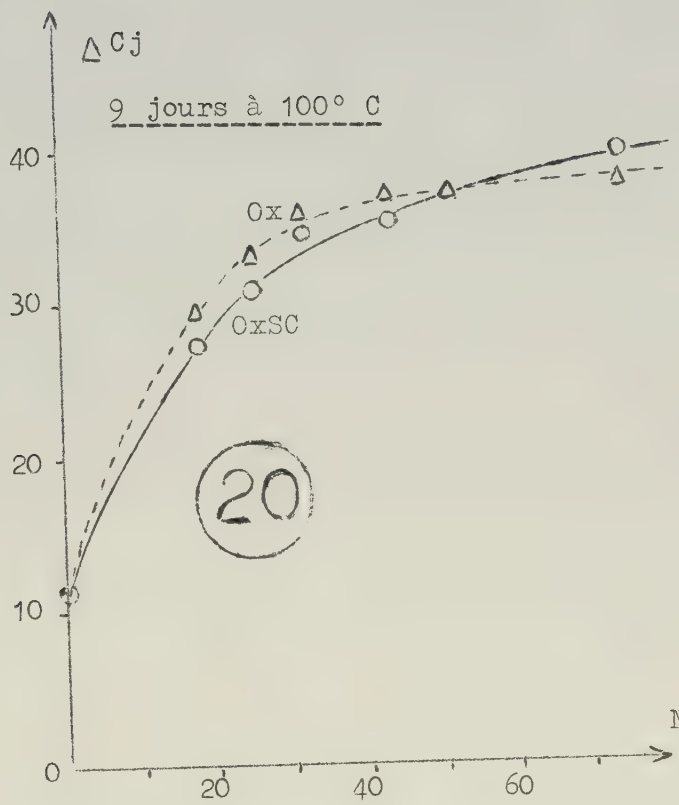

Δ Cj
24 h. à 100° C
40
30
20
10
0
15
Ox
OxSC
Nb. milliéquiv. CO/100 g.
20
40
60


Δ Cj
48 h. à 100° C
40
30
20
10
0
Ox
OxSC
16
20
40
60
Nb. milliéquiv. CO/100 g.


Δ Cj
3 jours à 100° C
40
30
20
10
0
Ox
OxSC
17
20
40
60
Nb. milliéquiv. CO/100 g.


Δ Cj
5 jours à 100° C
40
30
20
10
0
Ox
OxSC
18
Nb. milliéquiv. CO/100 g.
20
40
60


Δ Cj
7 jours à 100° C
40
30
20
10
0
Ox
OxSC
19
Nb. milliéquiv. CO/100 g.
20
40
60


Δ Cj
9 jours à 100° C
40
30
20
10
0
Ox
OxSC
20
40
60
Nb. milliéquiv. CO/100 g.

à la rupture. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Durée du traitement thermique	Résistances à la rupture												
	Ox : Nb. milliéq. CO/100 g.							OxSC: Nb. milliéq. CO/100 g.					
	0	17,7	24,5	31	43	51	73,6	17,7	24,5	31	43	51	73,6
0	590	545	480	390	340	330	290	540	505	480	430	400	380
3 jours	570	450	380	355	300	265	230	535	485	450	375	350	320
5 jours	560	400	345	290	230	210	180	480	420	350	300	270	245
7 jours	490	330	280	240	210	190	135	440	400	330	280	260	245

Ox = Oxycellulose periodique,

OxSC = Oxycellulose + semicarbazide.

Nous voyons que la fixation de semicarbazide retarde la perte de ténacité due aux traitements thermiques, mais qu'elle ne l'empêche pas totalement. En réalité dans des expériences du type de celle-ci, il est difficile de déterminer exactement quelle est la part de dégradation due aux fonctions aldéhydes ou semicarbazones. En effet, nous constatons que la cellulose normale non oxydée subit elle aussi, au cours du traitement thermique,une perte de ténacité importante. Les résultats que nous obtenons sont donc la combinaison de deux phénomènes :

- Dégradation à la chaleur de la chaîne normale de cellulose,

- Dégradation à la chaleur due aux réactions que produisent les maillons modifiés.

Une étude plus complète serait nécessaire afin de déterminer la part de chacun de ces mécanismes et de déduire ensuite la nature exacte de chacun d'eux.

e) Influence de la fixation de semicarbazide sur le vieillissement naturel des oxycelluloses periodiques.

Nous avons déjà signalé une constatation suivant laquelle l'oxycellulose periodique se dégradait spontanément au cours du temps, à température ambiante, alors que lorsqu'elle était traitée par la semicarbazide, elle ne semblait subir aucune dégradation dans des conditions identiques. Nous avons fait quelques essais dans le but de vérifier et d'exprimer numériquement cette constatation.

Une oxycellulose periodique à 80 milliéquivalents de carbonyles par 100 g., dont la résistance à la rupture était au moment de sa fabrication de 320 g., a été conservée pendant deux ans. A la fin de ce délai, sa résistance à la rupture était tombée à 190 g. Pendant le même temps, la valeur du coefficient de jaune pour ce tissu passait de 14 à 21. Cette variation est toutefois sujette à caution. Nous avons, en effet, utilisé le même témoin blanc pour les deux mesures, et il est possible que ce témoin ait également évolué au cours du temps dans le sens d'un jaunissement. Pendant ce même temps et dans des conditions identiques, un échantillon de la même oxycellulose periodique préalablement traité par la semicarbazide, n'a pas subi de variation sensible de résistance à la rupture (elle est passée de 318 à 315). Son coefficient de jaune est passé de 14 à 15,5, mais nous devons exprimer, ici encore, la même réserve que précédemment quant à la validité de la deuxième mesure du coefficient de jaune.

Des mesures portant sur un délai de trois mois ont également été réalisées, uniquement du point de vue de la résistance à la rupture. Les résultats sont inscrits dans le tableau X.

(Voir tableau X)

TABLEAU X

Nombre de milliéq. de - CO/100 g.	Résistances à la rupture				Pertes relatives	
	(A)		(B)			
	Ox	OxSC	Ox	OxSC	Ox	OxSC
17,7	550	555	545	550	0,9 %	0,9 %
24,5	500	505	480	503	4 %	0,4 %
31,0	480	478	390	475	19 %	0,6 %
43,0	440	443	340	440	23 %	0,7 %
51,0	400	410	330	400	17 %	2,5 %
73,6	360	370	290	360	20 %	3 %

Ox = Oxycellulose periodique,
OxSC = Oxycellulose + semicarbazide,
(A) = Au moment de la préparation,
(B) = Trois mois plus tard.

Nous voyons que les dégradations relatives à l'oxycellulose traitée par la semicarbazide sont négligeables, et que par conséquent, il est bien vérifié que le traitement des oxycelluloses periodiques par la semicarbazide empêche la dégradation spontanée de ce type de produit.

f) Conclusions

De même que dans le cas de la dégradation alcaline, la transformation des groupements carbonyles de l'oxycellulose periodique en groupements semicarbazones amène une amélioration des pro-

priétés du tissu du point de vue de la stabilité soit au cours des traitements thermiques, soit au cours d'une conservation dans des conditions normales de température. Mais, ce n'est pas une protection totale et définitive que l'on obtient, comme dans le cas des traitements alcalins; c'est seulement un effet retardateur, du moins en ce qui concerne les traitements thermiques. En effet, pour autant que nous ayons pu en juger, c'est-à-dire pour une durée de deux ans, la fixation de semicarbazide exerce une protection totale dans des conditions ordinaires de conservation.

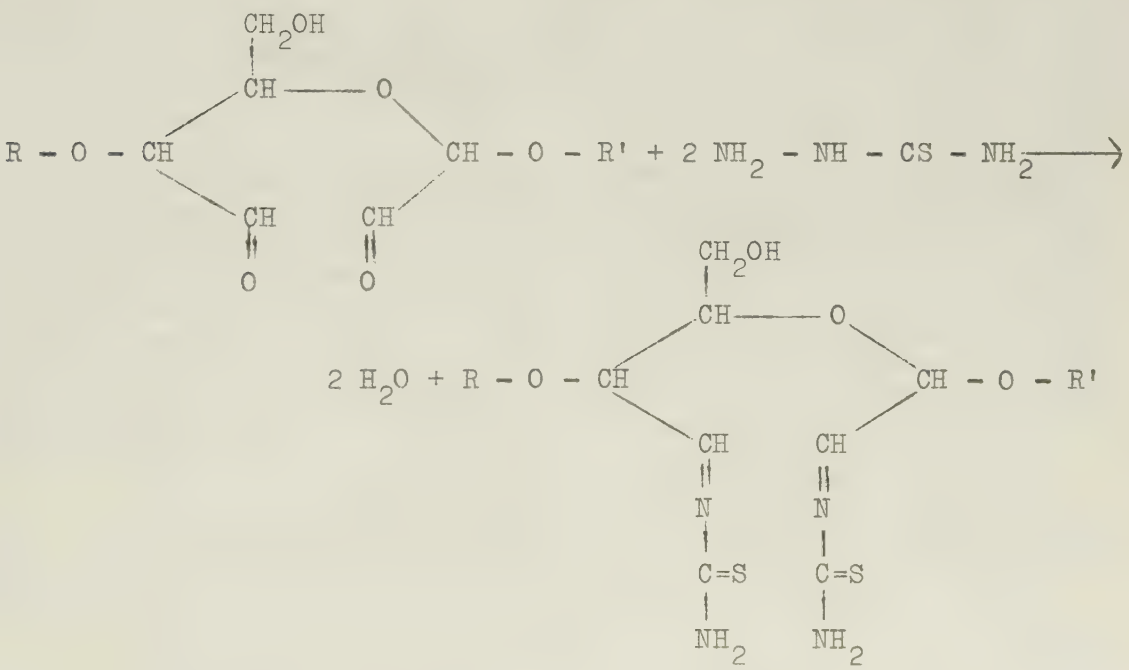
On peut en déduire que le traitement des tissus et pâtes cellulosiques blanchis (et par conséquent oxydés partiellement) avec une solution de semicarbazide ralentira considérablement la dégradation de ces produits au cours du temps.

---==oOo==---

DEUXIEME PARTIE

TRAITEMENT DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE ET PROPRIETES DES PRODUITS OBTENUS

Nous avions constaté, au cours des essais préliminaires, que le traitement d'une oxycellulose periodique par la thiosemicarbazide exerçait le même effet protecteur que la semicarbazide vis-à-vis des traitements alcalins. Mais ce traitement fait apparaître sur le tissu une coloration jaune. Cette coloration persiste après les rinçages et les lavages, on peut donc admettre qu'elle est caractéristique de la thiosemicarbazone formée. Nous supposerons que, dans des conditions de réaction identiques à celles que nous avons utilisées pour la semicarbazide, la fixation de thiosemicarbazide, est également quantitative, c'est-à-dire que tous les groupements carbonyles sont transformés en groupements thiosemicarbazones suivant la réaction :



(Formule IV)

L'apparition de cette coloration enlève tout intérêt à l'utilisation de la thiosemicarbazide comme agent protecteur vis-à-vis de la dégradation alcaline et du jaunissement par vieillissement des oxycelluloses periodiques. Nous ne procéderons donc pas ici à une étude analogue à celle que nous avons menée dans le cas de l'oxycellulose traitée par la semicarbazide. L'étude bibliographique des propriétés des thiosemicarbazones montre que celles-ci possèdent des propriétés qui pourraient être intéressantes si elles sont conservées lorsque la thiosemicarbazone dérive des fonctions aldéhydes de l'oxycellulose periodique. C'est pourquoi nous étudierons les propriétés de ce type d'oxycellulose modifiée d'un point de vue tout à fait différent de celui auquel nous nous sommes placés dans le cas de la semicarbazide.

Nous envisagerons successivement :

- La fixation de cations métalliques sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide.

- La résistance aux microorganismes des oxycelluloses traitées par la thiosemicarbazide et par une solution d'un sel cuivrique.

---==oOo==---

C H A P I T R E I

FIXATION D'IONS METALLIQUES SUR LES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE

Il est connu que les thiosemicarbazones donnent avec certains ions métalliques des combinaisons insolubles. Ces combinaisons permettent la séparation des aldéhydes et cétones du milieu réactionnel. Une simple hydrolyse en milieu acide permet la régénération des produits de départ. (60) (61) (62) (63) (64). Il était intéressant de voir si ces combinaisons thiosemicarbazones-métaux se formaient également quand la thiosemicarbazone est issue d'un aldéhyde orsé lors de l'oxydation de la cellulose par l'acide periodique.

Nous effectuerons quelques essais préliminaires qualitatifs qui nous permettront d'avoir un aperçu de la fixation de différents métaux sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide. Nous étudierons ensuite les possibilités de dosages de certains métaux après leur fixation.

A - ESSAIS PRELIMINAIRES

Des échantillons d'oxycellulose periodique traitée par la thiosemicarbazide ont été soumis à l'action de solutions de différents sels métalliques. Nous avons constaté que, dans certains cas, il n'y avait pas de modification apparente du tissu, mais, que dans d'autres cas, il y avait apparition, plus ou moins rapide, d'une coloration variable suivant le métal en solution, et suivant la nature du milieu (acide, neutre ou alcalin). Les différents sels d'un même métal donnent, dans des conditions de réaction identiques, des colorations identiques.

Les résultats des essais préliminaires sont indiqués page suivante :

Métal	Solutions	Couleur des tissus
Cuivre	Sulfate, acétate et chlorures cuivriques	brun
	Hydroxyde cuivrique en solution amoniacale	vert
Argent	Nitrate	noir
	Oxyde en solution ammoniacale	
Nickel	Sulfate, chlorure et acétate	vert-jaune
Cobalt	Nitrate	brun-rouge
Mercure	Acétate et chlorure mercurique	jaune pâle
	Iodomercurate de potassium	jaune vif
Plomb	Acétate	beige
Fer	Sulfate ferreux	beige clair
	Sulfate ferrique	
Zinc	Chlorure	jaune
Cadmium	Sulfate	jaune-orangé

Certaines de ces réactions sont très lentes; par exemple, avec le sulfate ferrique, on n'obtient de coloration sensible, qu'au bout de trois jours de contact entre la solution et l'échantillon de tissu. Dans le cas où les solutions de sels métalliques ne produisent

aucune coloration (aluminium, chrome, manganèse ...), nous ne pouvons pas dire s'il y a effectivement réaction avec formation d'un composé incolore, ou bien s'il n'y a pas de réaction du tout.

De cette série d'essais il ressort que les groupements thiosemicarbazones formés sur les oxycelluloses periodiques réagissent avec certains cations métalliques (métaux de transition).

Nous avons fait réagir une solution de sulfate cuivrique et une solution de nitrate d'argent sur une série d'oxycelluloses traitées par la thiosemicarbazide. Nous remarquons que, dans les deux cas, on peut observer une gradation très nette dans l'intensité de la coloration, l'intensité étant croissante avec le taux d'oxydation de la cellulose. Il semble donc que la quantité de métal fixé, soit fonction de la teneur du tissu en groupements thiosemicarbazones.

Remarques. Précisons que, ni la cellulose non oxydée, ni l'oxycellulose periodique ne donnent de coloration sensible avec les solutions de différents sels métalliques, dans les conditions où nous avons opéré. L'oxycellulose traitée par la semicarbazide donne une coloration, mais celle-ci est beaucoup moins intense que celle que l'on obtient avec l'oxycellulose traitée par la thiosemicarbazide.

Signalons l'intérêt que peut présenter la réaction avec l'oxyde d'argent en solution ammoniacale. Elle est, en effet, très nette et très rapide (5 minutes) et peut permettre d'avoir facilement une idée de la teneur d'un tissu donné en groupements carbonyles. Il suffit de traiter ce tissu quelques instants à l'ébullition par une solution de thiosemicarbazide, de le rincer et de déposer dessus une goutte d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent. S'il y avait des groupements carbonyles sur le tissu de départ, une coloration noire se développe rapidement à l'endroit où l'on a déposé la goutte.

Nous avons remarqué que la coloration formée avec l'iodomercurate de potassium se modifiait lorsque l'échantillon était exposé au soleil ou à une source de rayons UV. (Le tissu devient vert). Si on laisse ensuite cet échantillon à l'obscurité pendant un certain temps, il reprend sa coloration première. Une nouvelle exposition aux UV provoque de nouveau la transformation qui est donc réversible.

B - DOSAGE DES METAUX FIXÉS

Nous avons remarqué que la quantité de métal fixé sur une oxycellulose traitée par la thiosemicarbazide semblait être fonction du degré d'oxydation de cette oxycellulose. Il importe de le vérifier par des dosages et de déterminer quelle est la loi, s'il en existe une, qui relie le taux d'oxydation de l'oxycellulose de départ à la quantité de métal fixé. Il s'agit de voir en somme s'il est possible d'effectuer un dosage des groupements carbonyles d'une oxycellulose en utilisant cette propriété qu'ont les thiosemicarbazones de fixer des ions métalliques.

Nous avons entrepris une étude quantitative portant sur deux des métaux envisagés lors des essais préliminaires : le cuivre et l'argent. Nous avons choisi ces deux métaux, parce que l'un est monovalent et l'autre divalent, et que nous pourrons ainsi voir l'influence de la valence du métal sur le taux de fixation de celui-ci sur l'oxycellulose traitée par la thiosemicarbazide.

1° - ETUDE DE LA FIXATION DES IONS CUIVRIQUES SUR LES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE.

Une série d'oxycelluloses periodiques présentant des taux d'oxydation différents mais connus, a été traitée, jusqu'à saturation par de la thiosemicarbazide. Ces échantillons d'oxycelluloses modifiées sont ensuite soumis à un traitement par une solution aqueuse d'un sel cuivrique. A propos de ce traitement, signalons que dans la littérature, il est recommandé (64) pour le traitement des thiosemicarbazones, d'employer des solutions alcooliques de sels cuivriques. Ceci s'explique par le fait que les thiosemicarbazones des aldéhydes et des cétones classiques sont plus accessibles en milieu alcoolique qu'en milieu aqueux. Mais, dans le cas des thiosemicarbazones des oxycelluloses periodiques, il faut tenir compte du fait que les solutions aqueuses permettent une pénétration plus facile des ions à l'intérieur même de la fibre, ce qui facilite leur réaction avec les groupements thiosemicarbazones. Nous utiliserons donc des solutions aqueuses, et, afin d'avoir la plus grande vitesse de réaction possible, saturées d'acétate cuivrique neutre :

$$Cu\ (CH_3COO)_2, H_2O$$

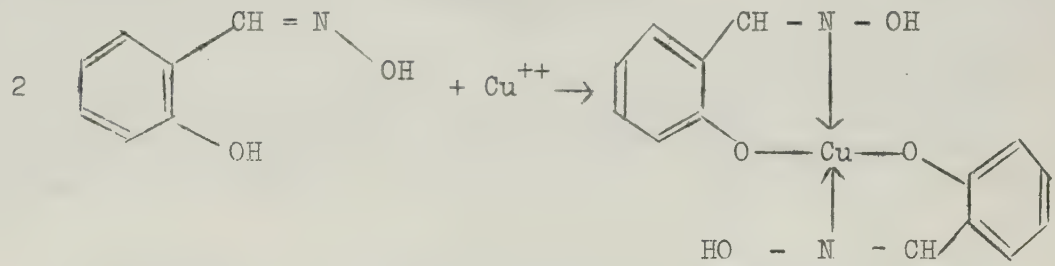
ce qui correspond à une concentration d'environ $\frac{3N}{4}$. Le pH d'une telle solution est d'environ 5.

a) Méthodes de dosage du cuivre fixé

Pour ce dosage, nous avons adopté successivement deux méthodes : une méthode semi-micrograviméthrique et une méthode semi-microvolumétrique.

a-1) Méthode gravimétrique (66)

Principe. Le cuivre présent sur l'échantillon étudié est mis en solution par de l'acide nitrique et il est ensuite dosé dans cette solution par précipitation à l'état d'un complexe qu'il forme avec l'oxime de l'aldéhyde salicylique suivant la réaction ci-dessous:



Mode opératoire.

- Préparation de la salicylaldoxime (65). L'aldéhyde salicylique est dissous dans de l'alcool éthylique, on ajoute deux équivalents de soude caustique dissoute dans de l'eau et un équivalent de chlorhydrate dihydroxylamine également dissous dans de l'eau; on laisse réagir pendant 24 heures, on fait alors barboter du gaz carbonique pour décomposer le sel de sodium, et l'oxime est extraite à l'éther. Après évaporation du solvant, l'oxime est dissoute dans du benzène, la solution est refroidie et on ajoute de l'éther de pétrole également refroidi. L'oxime cristallise, et on la récupère par filtration. On prépare une solution alcoolique de ce produit à 2,8 g/100cc.

- Dissolution du cuivre présent sur l'échantillon. Le tissu portant le cuivre est traité pendant 10 minutes à la température ordinaire, par 20 cc d'acide nitrique concentré. Le cuivre est dissous sous forme de nitrate et la cellulose est fortement hydrolysée ce qui se traduit par une désagrégation de l'échantillon. On filtre sur verre

fritté, et on lave soigneusement la masse cellulosique restant sur le filtre. Ce lavage est fait avec de l'eau distillée. Le filtrat est neutralisé par de la soude, et son pH est amené à la valeur 5 par addition d'une quantité suffisante de solution tampon (1 mole d'acide monochloracétique + 1 mole de monochloracétate de sodium par litre de solution).

- Précipitation du complexe salicylaldoxime-cuivre. A la solution de cuivre obtenue ci-dessus, on ajoute 10 cc de solution alcoolique de salicylaldoxime, on agite et on laisse reposer pendant deux heures. On filtre ensuite sur creuset en verre fritté n° 4 et on lave le précipité à l'eau distillée. On laisse sécher deux heures à l'étuve à 110° et on pèse. Le précipité renferme 18,94 % de cuivre.

- Calculs. La quantité de cuivre présent sur l'échantillon, exprimée en milli-atomes-grammes de cuivre par 100 g d'échantillon est donnée par l'expression :

$$X = \frac{p.18,94.1000}{63,5.P}$$

où :

p : est le poids du précipité de complexe,

P : est le poids de l'échantillon sec.

a-2) Méthode volumétrique

- Principe : Cette méthode est basée sur la propriété qu'a le cuivre de former un complexe avec le sel disodique de l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA). La présence d'un indicateur coloré permet de connaître le nombre de centimètres-cubes nécessaires pour faire disparaître tous les ions cuivriques (67).

- Mode opératoire : On prépare une solution 0,02N du sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (Poids moléculaire 372,2). On fait passer en solution le cuivre combiné à la thiosemicarbazone de la même façon que dans le dosage précédent. On amène le pH de la solution à la valeur 5,8, à l'aide d'une solution tampon acétate de sodium - acide acétique. Le cuivre contenu dans cette solution est dosé volumétriquement en présence de l'indicateur "PAMA" qui vire du pourpre au gris lorsque les derniers ions cuivriques sont transformés à l'état de complexe.

- Calculs : Le nombre de milliatomes-grammes de cuivre présent sur l'oxycellulose traitée par la semicarbazide est donné par l'expression :

$$X = \frac{N \cdot k}{P}$$

où :

N est le nombre de cc d'EDTA nécessaires pour obtenir le virage,

k est le facteur correctif du titre de la solution d'EDTA (solution 0,02 N.k),

P est le poids de l'échantillon étudié.

Cette deuxième méthode est beaucoup plus simple et beaucoup plus rapide que la méthode gravimétrique. C'est la raison pour laquelle nous l'avons retenue après une série d'essais avec la première.

b) Etude de la fixation du cuivre en fonction du temps de réaction

Cette étude a été menée de façon rapide, dans le seul but de savoir approximativement quel était le temps nécessaire pour obtenir une réaction complète, c'est-à-dire une saturation de tous les groupements thiosemicarbazones par les ions cuivriques. Nous ne donnerons pas ici le détail des résultats, mais nous signalerons simplement que ceux-ci nous amènent à conclure que, pour arriver à saturation, il faut traiter l'oxycellulose modifiée par la thiosemicarbazide pendant des temps compris entre 16 et 24 heures.

c) Etude de la fixation du cuivre en fonction du nombre de groupements thiosemicarbazones présents sur le tissu

Une série d'oxycelluloses periodiques présentant des taux d'oxydation différents, et traitées ensuite par la thiosemicarbazide, a été étudiée du point de vue de la fixation de l'ion cuivrique.

La fixation et le dosage du cation fixé ont été effectués suivant les méthodes indiquées plus haut. Les résultats sont indiqués dans le tableau XI et reportés sur le graphique 21.

TABLEAU XI

Taux de modification en milliéq. par 100g.	0	17,7	24,5	31,0	32,0	43,0	51,0	73,6
Taux de fixation de Cu en milliat-gr. par 100 g.	1,1	8,5	11,7	15,5	16,6	20,8	26,1	36,5

Nous constatons qu'il se fixe, dans chacun des cas, un nombre de milliatomes-grammes de cuivre égal à la moitié du nombre de milli-équivalents de groupements thiosemicarbazones : ceci veut dire qu'il se fixe un atome de cuivre pour deux groupements thiosemicarbazones. Différentes structures ont été envisagées pour les composés ainsi formés. (60) (63) (64).

Il apparaît que l'atome de soufre assure la liaison entre le groupement thiosemicarbazone et l'atome de métal. En effet, une thiosemicarbazone substituée sur le soufre ne forme pas de combinaison lorsqu'elle est mise en présence d'une solution d'un ion métallique. Il y a également établissement d'une liaison de coordinance entre l'atome d'azote terminal et l'atome de métal.

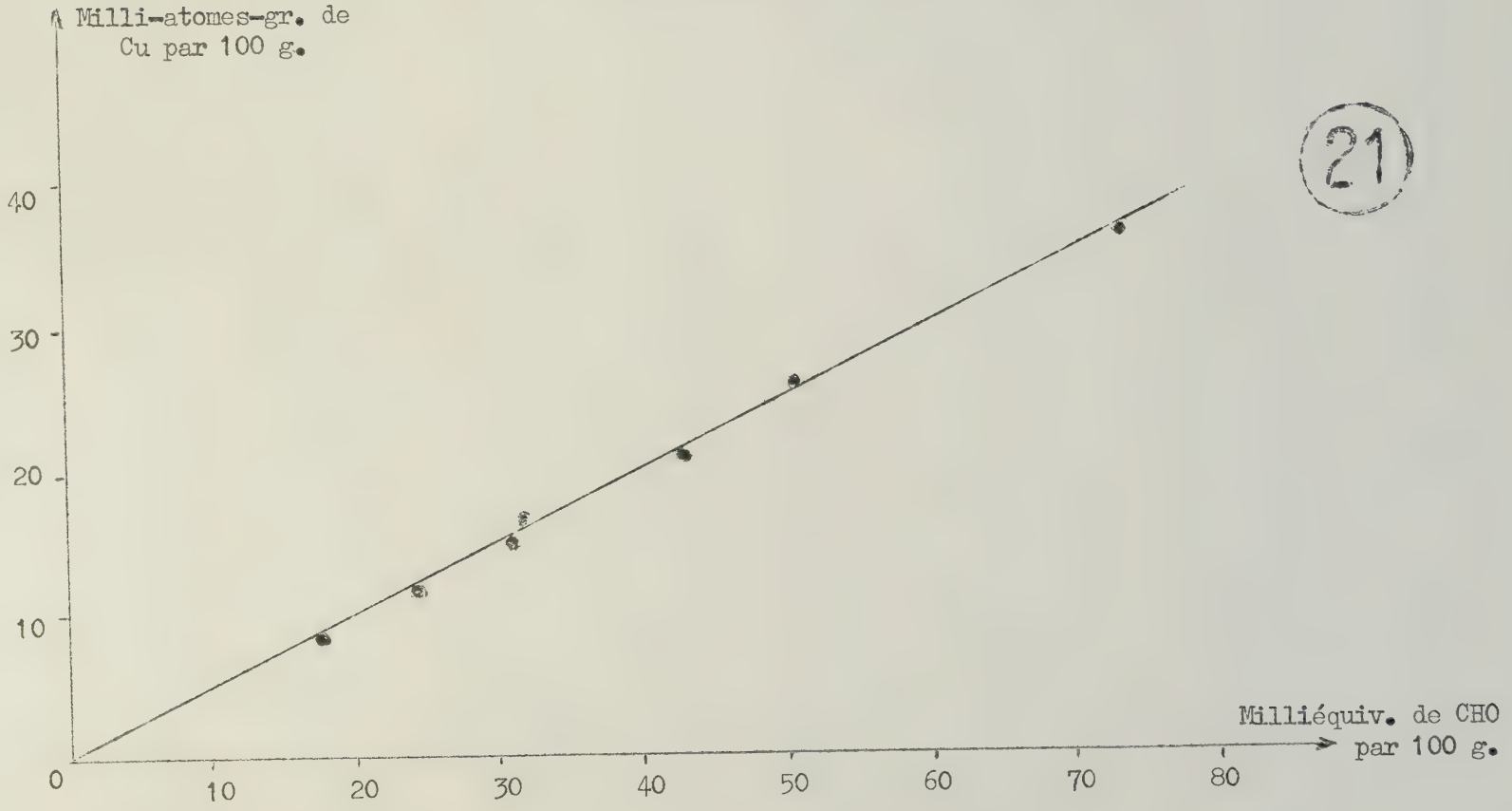
Etant donné que, dans le cas du cuivre, il y a fixation d'un atome de métal pour deux groupements thiosemicarbazones, on peut envisager un pontage entre deux de ces groupements par l'intermédiaire de l'atome de métal.

Il existe plusieurs structures possibles pour ce composé :

- Fermeture de la chaîne formée par le maillon oxydé et les deux groupements thiosemicarbazones,

FIXATION de CUIVRE sur les OXYCELLULOSES PERIODIQUES

TRAITEES par la THIOSEMICARBAZIDE



21

- Apparition de liaisons interchaînes pouvant revêtir deux aspects .

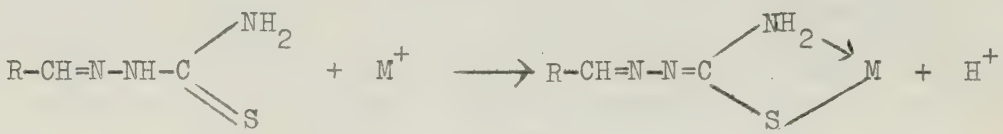
Les formules Va, Vb et Vc rendent compte des différentes possibilités envisagées ci-dessus.

Il est probable que ces différentes structures sont présentes dans le produit, et qu'il y a,au cours de la réaction, apparition de l'une plutôt que des autres en un lieu donné en fonotion de la disposition stérique des chaînes macromoléculaires et des groupements thiosemicarbazones en ce lieu.

Remarques :

- Plusieurs possibilités ont été envisagées pour la structure des complexes thiosemicarbazones-métaux en général. La présence de l'ion R-CH=N-N=C-NH_2 a été considérée comme très probable par GINGRAS et ses collaborateurs (64). En effet, parmi toutes les structures $\overset{-}{S}$ envisagées, c'est elle qui est la plus stable, par suite de la présence des deux doubles liaisons conjuguées qui permettent une délocalisation des électrons π de liaison et, par conséquent, un abaissement de l'énergie libre du système.

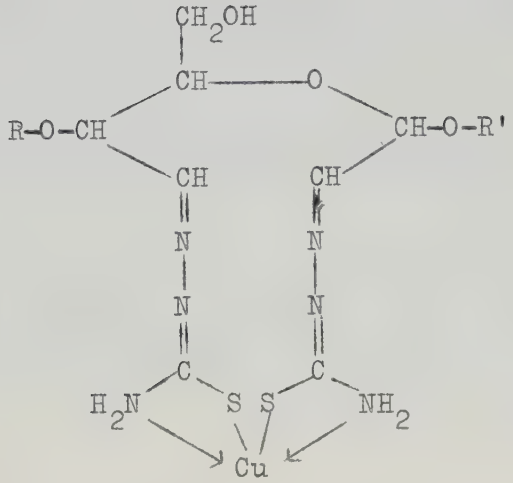
L'équation réactionnelle de la fixation d'un métal sur une thiosemicarbazone s'écrit donc de la façon suivante :



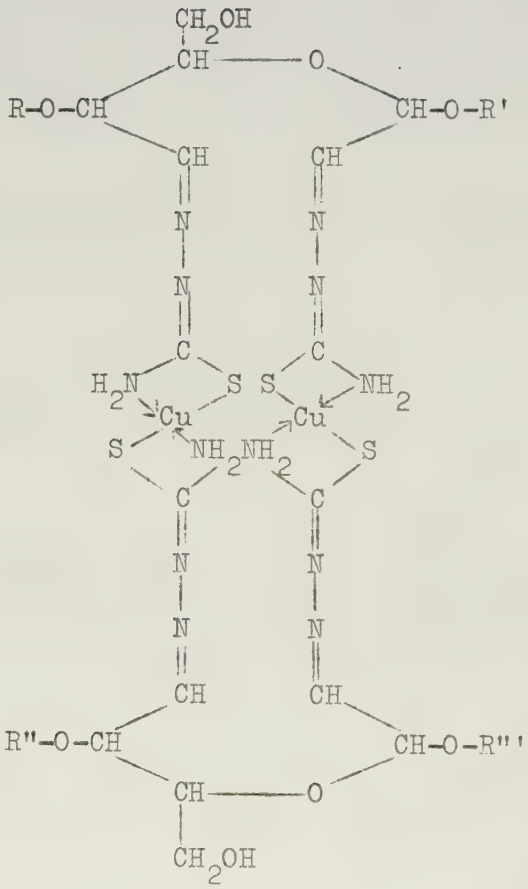
Il y a libération d'un proton, ce qui doit se traduire par une augmentation de l'acidité du milieu. Nous avons remarqué, en effet, qu'il y avait une baisse sensible du pH au cours de la réaction, dans le cas où l'on opérait avec des solutions diluées d'acétate cuivrique (sol.$\frac{N}{10}$)

- La valeur de 1,1 milliatome-gramme de cuivre trouvée pour une cellulose en principe non oxydée s'explique de la façon suivante :

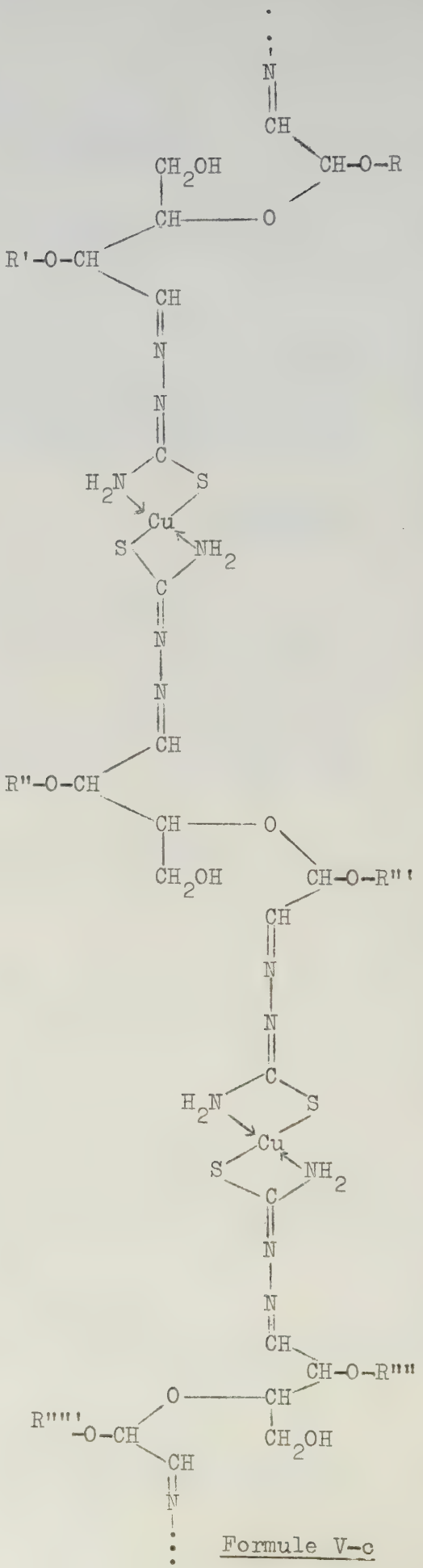
Cette cellulose n'a pas subi de traitement par l'acide periodique, et ne doit pas, en conséquence, porter de fonctions



Formule V-a

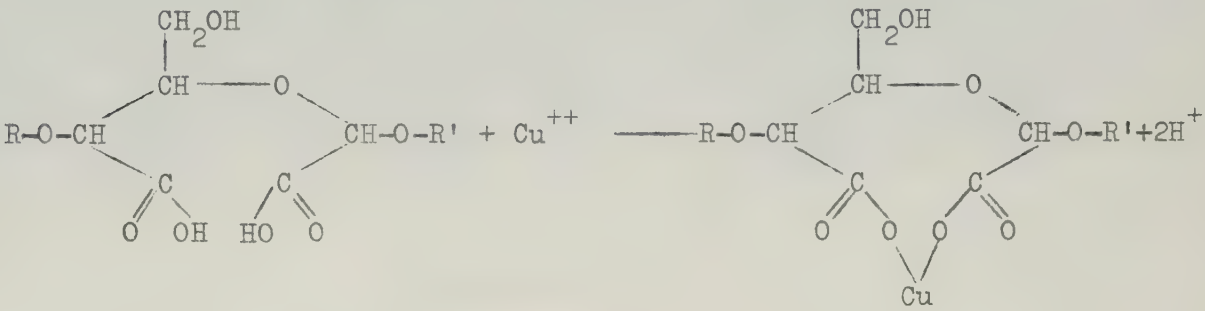


Formule V-b



Formule V-c

carbonyles et, par suite, pas de groupements thiosemicarbazones, après traitement par la thiosemicarbazide. La fixation de cuivre est vraisemblablement due, dans ces conditions, à la présence de fonctions acides sur la cellulose. Il est connu, en effet, que lors de traitements alcalins en présence de l'oxygène de l'air, il y a apparition de groupements carboxyles sur la cellulose, par suite d'une certaine oxydation. Si nous effectuons un dosage des fonctions acides présentes sur la cellulose, par la méthode au bleu de méthylène, (48) nous trouvons, pour cette cellulose, en principe non oxydée, une teneur en groupements carboxyles de 2,5 milliéquivalents par 100 g. Il semble donc que les fonctions acides fixent le cuivre, à raison de 1 atome de cuivre pour deux groupements carboxyles suivant la réaction ci-dessous :



Ceci nous amène à remarquer que, lorsque nous disons que nous avons une oxycellulose periodique à 25 milliéquivalents de carbonyles par 100 g., cela veut dire, en réalité, qu'il y a sur cette oxycellulose 22,5 milliéquivalents de carbonyles et 2,5 milliéquivalents de carboxyles. Quel que soit le nombre de milliéquivalents annoncés, pour un tissu donné, il faudra soustraire 2,5 à ce nombre pour avoir la teneur réelle en groupements carbonyles. Ceci est valable dans le cas où le dosage des fonctions aldéhydes aura été réalisé par la méthode à l'hydroxylamine qui dose indistinctement les fonctions aldéhydes et les fonctions acides, à moins que des précautions spéciales n'aient été prises.

Les résultats indiqués dans le tableau XI ont, par la suite, été complétés par une étude de la fixation de cuivre sur les mêmes oxycelluloses mais sans que celles-ci aient fait l'objet d'un traitement préalable par la thiosemicarbazide. Dans tous les cas on trouve une quantité de cuivre fixé comprise entre 1,1 et 1,5 milliatome-gramme par 100 g. Ceci indique que les fonctions acides étaient bien présentes sur le tissu avant le traitement par l'acide periodique, et que celui-ci ne les affecte pas.

d) Etude de la fixation de cuivre en fonction du pH de la solution cuivrique

Cette étude a été entreprise afin de déterminer pour quelle valeur du pH du milieu la fixation de cuivre sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide se faisait le plus rapidement.

Une oxycellulose modifiée présentant 40 milliéquivalents de groupements thiosemicarbazones par 100 g. a été traitée par des solutions d'acétate cuivrique à différents pH. Ces solutions sont préparées à partir d'une solution d'acétate cuivrique neutre N/10. Les pH désirés sont obtenus soit par addition d'acide nitrique, soit par addition d'ammoniac. Nous avons opéré pour des valeurs du pH comprises entre 0 et 7. Au voisinage de la valeur 6, il y a précipitation d'hydroxyde de cuivre. Les résultats des mesures de la quantité de cuivre fixé sont inscrits dans les tableaux XII et XIII.

TABLEAU XII

DUREE DU TRAITEMENT : 1 HEURE		
pH initial	pH final	Milliat-gr. de Cu / 100 g.
1,0	1,0	6,65
2,0	1,80	8,10
3,0	2,75	9,22
4,0	3,60	14,60
5,0	4,50	17,40
6,0	5,45	22,85
6,4	5,90	22,72

(Voir Tableau XIII page suivante)

TABLEAU XIII

DUREE DU TRAITEMENT : 24 HEURES		
pH initial	pH final	milliat-gr. de Cu / 100 g.
1,0	0,95	7,20
2,0	1,75	10,35
3,0	2,65	13,70
4,0	3,50	16,50
5,0	4,50	19,90
6,0	5,20	23,10

Nous pouvons constater, étant donné les différences qui existent entre les valeurs de pH relatives au début et à la fin de chacun des essais, qu'il se produit effectivement une augmentation de l'acidité du milieu due à la libération d'ions H^+ pendant la réaction du métal sur la thiosemicarbazone.

La lecture des résultats des deux séries d'essais ci-dessus nous montre que la quantité de cuivre fixé dans un temps donné dépend, dans une large mesure du pH de la solution réagissante. D'autre part, nous constatons que si le pH dépasse la valeur 5, la quantité de cuivre fixé est supérieure à celle que l'on pouvait attendre, compte tenu du nombre de groupements thiosemicarbazones présents sur l'échantillon. Cela provient du fait qu'il existe des ions cupriammonium en solution $(Cu(NH_3)_4)^{++}$ $2OH^-$. Ces ions cupriammonium se combinent avec les maillons non modifiés de la cellulose. On sait, en effet, que la cellulose se dissout dans les liqueurs cupriammoniacales par suite de la formation, entre les ions cupriammonium et la cellulose, d'un complexe dont la structure n'est d'ailleurs pas déterminée avec certitude à l'heure actuelle (70) (71) (72).

La nécessité de fixer le pH à la valeur 5 est donc bien mise en évidence par la série des essais ci-dessus. En effet, d'une part, c'est pour cette valeur que la réaction du cuivre sur la thiosemicarbazone sera la plus rapide, et d'autre part, si l'on opère

avec une solution de sel cuivrique dont le pH est supérieur à cette valeur, on risque d'avoir des résultats faussés par suite de la fixation de cuivre sur la cellulose sous forme d'ion cupriammonium.

e) Conclusions

L'étude de la fixation du cuivre sur les oxycelluloses periodiques saturées par la thiosemicarbazide nous montre que, dans certaines conditions, cette fixation est quantitative, c'est-à-dire que, quelle que soit la durée de la réaction entre la solution cuivrique et l'échantillon de tissu, on obtient le même taux de fixation, et ce taux de fixation a une valeur bien définie par rapport au nombre de groupements thiosemicarbazones présents sur le tissu. Donc, connaissant la quantité de cuivre fixé, on en déduit le nombre de groupements thiosemicarbazones, et, connaissant ce nombre, on connaît le nombre de groupements carbonyles de l'oxycellulose periodique initiale. En d'autres termes, il est donc possible de doser les groupements carbonyles d'une oxycellulose periodique en utilisant la propriété qu'ont les thiosemicarbazones de fixer des ions métalliques.

Nous avons vu que les fonctions acides éventuellement présentes sur un échantillon fixent également, de manière quantitative, les ions cuivriques (68) (69). Il se pose donc, maintenant, le problème de la différenciation des groupements carbonyles et des groupements carboxyles. Nos essais nous amènent à proposer la méthode suivante :

L'échantillon étudié est d'abord traité directement par la solution de sel cuivrique. Après un rinçage soigneux, on détermine la quantité de cuivre fixé : elle correspond au nombre de groupements carbonyles. Sur une autre partie de l'échantillon, on fait réagir jusqu'à saturation, une solution de thiosemicarbazide, on traite ensuite par la solution cuivrique, et on détermine la quantité de cuivre fixé. De ce dernier résultat, il est facile de déduire la quantité totale carbonyles + carboxyles; en soustrayant la valeur trouvée pour le nombre des carboxyles au cours du premier essai, on trouve la teneur de l'échantillon en carbonyles. Rappelons la nécessité de maintenir le pH du milieu à une valeur voisine de 5 (avec une solution tampon à base d'acide acétique et d'acétate de sodium par exemple).

2° - ETUDE DE LA FIXATION D'ARGENT SUR LES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE

L'étude de la fixation du cuivre nous a montré que, pour ce métal, il y avait fixation quantitative, à raison de 1 atome-gr. de cuivre pour 2 équivalents de thiosemicarbazone. Le dosage des groupements carbonyles tel que nous l'avons envisagé par cette méthode, aura donc une précision réduite. En effet, une erreur sur le nombre de milliatomes-grammes de cuivre fixé sera multipliée par deux quand on exprimera le nombre de milliéquivalents de carbonyles présents sur l'oxycellulose. Il s'agissait donc de déterminer si un métal monovalent se fixerait à raison de un atome de métal par groupement thiosemicarbazone permettant ainsi un dosage beaucoup plus précis.

a) Dosage de l'argent fixé

Le dosage de l'argent fixé sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide lorsque celles-ci sont mises en présence d'une solution de nitrate d'argent, sera réalisé par une méthode radiochimique.

a-1) Principe

On utilise, pour la réaction avec les échantillons d'oxycelluloses modifiées, des solutions de nitrate d'argent contenant un mélange en proportions connues de l'isotope stable ^{107}Ag et de l'isotope radioactif ^{110}Ag. La radioactivité de l'échantillon est alors déterminée puis comparée à celle d'un étalon sur lequel on a déposé une quantité connue du mélange d'isotopes. On déduit de là, la teneur en argent de l'échantillon étudié.

a-2) Mode opératoire

On découpe à l'emporte-pièces des échantillons circulaires d'un diamètre de 20 mm. environ. Ces échantillons sont traités par les solutions de nitrate d'argent dans les conditions désirées (concentration, pH, temps, etc...). Ils sont ensuite lavés à l'eau distillée et séchés, puis déposés sur le photomultiplicateur. La manipulation du comptage de l'activité de l'échantillon est différente ici de ce qu'elle était dans le cas où l'on utilisait de la semicarbazide marquée au carbone 14. Dans le cas présent, on utilise un cristal d'iodure de sodium activé par du thallium. Ce monocristal

a une forme cylindrique (h = 25 mm, d = 45 mm). Lorsqu'il est traversé par un rayonnement γ issu d'un noyau d'argent 110, il absorbe une partie de l'énergie de ce rayonnement et la transforme en lumière visible. Chaque luminescence ainsi produite est détectée et enregistrée par le dispositif photomultiplicateur suivi d'une échelle de comptage. On compte ainsi le nombre de coups enregistrés en une minute. On compte également le nombre de coups produits dans le même temps par l'étalon, ainsi que le "bruit de fond".

a-3) Calculs

Soit P : le poids de l'échantillon sec en milligrammes,

" X : le nombre de coups par minute relatif à l'échantillon,

" N : le nombre de coups par minute relatif à l'étalon,

" A : le nombre d'atomes-grammes d'argent déposés sur l'étalon,

" M : le "bruit de fond".

Le nombre de milliatomes-grammes d'argent présents sur l'échantillon est donné par l'expression suivante :

$$\frac{X - M}{P.(N - M)} .A\ 10^8$$

b) Etude de la fixation de l'argent en fonction du temps et de la concentration de la solution

Nous avons étudié la quantité d'argent fixé sur une oxycellulose en fonction du temps, pour deux concentrations différentes de la solution de nitrate d'argent.

Avec une solution N/10, il est nécessaire de laisser réagir la solution avec l'échantillon pendant une durée minimum de 200 heures environ pour obtenir une saturation.

Avec une solution N de nitrate d'argent, la saturation est atteinte au bout de 20 heures.

Nous constatons, au cours de ces essais, que la quantité d'argent fixé, exprimée en milliatomes-grammes d'argent par 100 g. d'échantillon, est égale au nombre de milliéquivalents de carbonyles sur l'oxycellulose de départ (c'est-à-dire avant le traitement par la thiosemicarbazide). Comme nous avons admis que, dans les conditions où nous avons opéré, tous les groupements carbonyles étaient transformés en thiosemicarbazones, nous pouvons en déduire que chaque groupement thiosemicarbazone fixe un atome d'argent.

Il importe toutefois de vérifier que tel est bien le cas, quel que soit le nombre de groupements thiosemicarbazones présents sur l'échantillon.

c) Etude de la fixation d'argent en fonction du taux d'oxydation de la cellulose

Nous avons traité par une solution normale de nitrate d'argent une série d'oxycelluloses periodiques de taux d'oxydation connus et qui ont été saturées par la thiosemicarbazide. La quantité d'argent fixé est dosée par la méthode radiochimique. Les résultats de ces différents essais sont inscrits dans le tableau XIV.

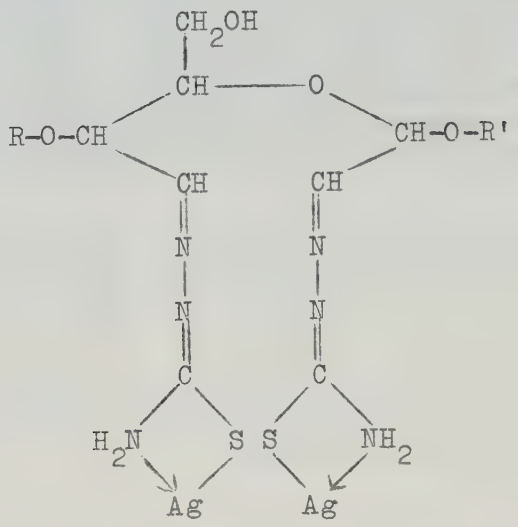
TABLEAU XIV

Taux d'oxydation de l'oxycellulose non traitée par TSC.	17,7	24,5	31,0	51,0	73,6
Nombre de milliat-gr. d'Ag fixé	18,2	24,8	31,4	50,9	72,9

Ces résultats confirment ceux que nous avions obtenus au cours de l'essai précédent, à savoir qu'il y avait fixation d'un atome d'argent par chacun des groupements thiosemicarbazones présents sur l'échantillon.

Il est donc possible d'écrire maintenant, pour la combinaison thiosemicarbazone-argent, une formule analogue à celle que nous

avons écrite dans le cas du cuivre :



Formule VI

Remarques :

Avec chacun des échantillons d'oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide, nous avons placé dans la solution de nitrate d'argent, l'échantillon correspondant d'oxycellulose non modifiée. On dose dans chaque cas la quantité d'argent fixé sur ces échantillons. On obtient, pour tous les échantillons, un résultat à peu près identique. En effet, les valeurs trouvées se situent entre 2,20 et 2,30 milliatomes-grammes d'argent par 100 g. Cette fixation est due à la présence des fonctions acides et les résultats concordent tout à fait avec ceux que l'on a trouvés par d'autres méthodes (fixation de cuivre ou dosage par le bleu de méthylène).

d) Conclusions

Nous voyons que, dans les conditions où nous avons opéré, la fixation d'argent sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide est quantitative. On sait également que cette fixation est quantitative sur les groupements carboxyles de la cellulose oxydée (47). Il est donc possible d'envisager une méthode de dosage des groupements carbonyles et des groupements carboxyles des celluloses oxydées. Cette méthode serait, dans son principe, tout à fait identique à celle que nous avons proposée à la fin de notre étude sur la fixation du cuivre, c'est-à-dire qu'elle se ferait en deux temps :

1er temps : Dosage des groupements carboxyles (47) sur l'oxycellulose non traitée par la thiosemicarbazide.

2ème temps : Dosage simultané des groupements carbonyles et des groupements carboxyles après traitement de l'oxycellulose par la thiosemicarbazide.

En soustrayant le premier résultat du deuxième, on obtient la teneur de l'oxycellulose en groupements carbonyles.

3° - CONCLUSIONS RELATIVES A L'ETUDE DE LA FIXATION DES METAUX PAR LES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE

a) Dosage des groupements carbonyles et des carboxyles

Les résultats de la détermination de la quantité de métaux fixés par les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide montrent que cette fixation est quantitative, c'est-à-dire qu'il y a un rapport fixe entre le nombre de groupements thiosemicarbazones présents sur le tissu et le nombre d'atomes de métal fixé. Ce rapport est égal à la valence du métal étudié. A partir de cette propriété, nous envisageons la possibilité d'effectuer des dosages des groupements carbonyles, et,en particulier de les différencier des groupements carbcxyles, ce qui est assez délicat avec une méthode telle que celle de l'hydroxylamine. Il est intéressant de signaler la concordance qui existe entre les résultats obtenus par la méthode à l'hydroxylamine, et les méthodes que nous proposons. Rappelons que nous avions admis, au début de cette série d'essais, que la transformation des groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques en groupements thiosemicarbazones était totale lorsqu'on traitait un échantillon d'oxycellulose par une solution de thiosemicarbazide. Les expériences que nous avons menées, ainsi que les résultats qui en sont issus, montrent que cette hypothèse était justifiée. La concordance des résultats le prouve bien.

Nous avons limité nos essais aux seuls cas du cuivre et de l'argent, mais il est bien évident que de tels dosages sont possibles également avec d'autres métaux. Citons, entre autres, la possibilité du dosage du cobalt par radiochimie (^{60}Co). L'emploi de métaux divalents sera réservé aux cas où l'on aura affaire à des celluloses

très fortement oxydées, par suite de la précision réduite permise par de tels métaux. Par contre, dans le cas d'une cellulose peu oxydée, l'emploi de la méthode radiochimique avec l'argent est tout indiqué. En effet, cette méthode cumule deux avantages :

- Fixation d'un atome de métal sur chaque groupement thiosemicarbazone,

- Grande précision du dosage radiochimique.

b) Structure des composés thiosemicarbazones-métaux

La structure proposée pour les combinaisons obtenues par action des solutions de sels métalliques sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide, a été exposée ci-dessus, (formules Va, Vb, Vc et VI). Les composés formés ont une structure de complexes : le métal est relié au groupement organique à la fois par des liaisons de covalence et par coordination. La coordination se fait entre l'atome d'azote du groupement NH_2 terminal et l'atome de métal qui est accepteur. Les complexes ainsi formés sont colorés, comme nous avons pu le constater. Ceci explique qu'il existe, au sein de la molécule de complexe, une résonance entre plusieurs formes limites de cette molécule. On sait, en effet, que la couleur d'un corps (organique ou minéral) est due à une résonance entre plusieurs formes limites de sa molécule. Le passage d'une forme limite à une autre forme limite d'énergie supérieure nécessite de l'énergie. Cette énergie peut être fournie par les radiations lumineuses de longueurs d'onde variables. Si l'énergie nécessaire n'est pas trop élevée, l'absorption pourra se faire dans le visible, et le composé aura une couleur qui sera complémentaire de la couleur correspondant à la longueur d'onde absorbée.

Ce que nous retiendrons de la structure de ces composés thiosemicarbazones-métaux, c'est qu'elle est susceptible de résonance, et que le groupement thiosemicarbazone, du fait de ses deux doubles liaisons conjuguées, participe à cette résonance.

---==oOo==---

C H A P I T R E II

PROTECTION DE LA CELLULOSE CONTRE LES ATTAQUES PAR LES MICRO-ORGANISMES, AVEC LA COMBINAISON METALLIQUE DE L'OXYCELLULOSE TRAITEE PAR LA THIOSEMICARBAZIDE

Les propriétés antituberculeuses des thiosemicarbazones ont fait l'objet, depuis leur découverte par DOMAGK (73), d'un certain nombre de publications (74) (75) (76). Il a également été trouvé qu'elles exerçaient un effet puissant contre le développement de certaines moisissures (77) (78). On suppose que cette activité est due à la propriété qu'ont les thiosemicarbazones de former des chélates avec les métaux (par exemple le cuivre), ces complexes étant les véritables facteurs actifs (79).

Un des grands inconvénients de la cellulose est sa sensibilité vis-à-vis des microorganismes (bactéries ou moisissures). De nombreux essais ont été tentés pour protéger la cellulose contre les dégradations consécutives à cette sensibilité. La protection peut consister :

- soit en une enduction du tissu par un produit anti-bactérien,

- soit en une modification chimique de la cellulose elle-même aboutissant à l'élaboration d'un produit fongicide.

La première de ces deux solutions présente de plus grandes facilités techniques que la deuxième du point de vue de la réalisation, mais son inconvénient majeur réside dans le fait que le produit d'enduction est très facilement éliminable par lavage, ou même par simple rinçage à l'eau, et que, par conséquent, il résistera assez mal à l'action de la pluie par exemple.

La deuxième solution, plus délicate à réaliser, présente l'avantage de conférer aux tissus une protection quasi permanente.

Donc, compte tenu des propriétés fongicides des thiosemicarbazones préparées à partir des aldéhydes courants, et de leurs combinaisons avec le cuivre, il nous a paru intéressant de voir si la combinaison que nous avions obtenue à partir des fonctions aldéhydes des oxycelluloses periodiques permettait également une protection efficace contre les microorganismes, et si cette protection subsistait après des lavages.

C'est la raison pour laquelle nous avons fait procéder à des essais d'attaques par des microorganismes sur différents échantillons de tissus :

1° - Un échantillon de cellulose normale,

2° - Une série d'oxycelluloses periodiques à 4,5, 5,2, 13,1, et 17,0 milliéquivalents de carbonyles par 100 g.,

3° - La série correspondante des oxycelluloses ci-dessus traitées par la thiosemicarbazide,

4° - La série des échantillons issus de la série 3 par traitement avec une solution d'acétate cuivrique.

Dans tous les cas, les essais ont porté sur les échantillons indiqués ci-dessus et sur des échantillons identiques ayant subi un lavage pendant une demi-heure par une solution bouillante contenant 5 g/l de savon et 2 g/l de carbonate de sodium.

Les essais ont été menés suivant la norme X 41.503. Ils comportent deux étapes :

1° - Attaque par les microorganismes, c'est-à-dire par un mélange de cultures de 10 espèces :

Chaetomium globosum	Penicillium luteum
Myrothecium verrucaria	Acrostalagmus Koningi
Stachybotrys atra	Paecilomyces varioti
Memnoniella echinata	Aspergillus amstelodami
Aspergillus flavus	Serigmatocystis nigra

Cette attaque a lieu dans un milieu d'essai bien défini par les proportions des différents produits entrant dans sa composition :

Nitrate d'ammonium	3 g.
Sulfate de magnésium	0,5 g.
Chlorure de potassium	0,25 g.
Phosphate monopotassique	1 g.
Gelose en branches	15 g.
Eau distillée	1.000 ml

La solution est amenée à une valeur de son pH comprise entre 6 et 7. On stérilise à 120° pendant 20minutes.

Les éprouvettes (échantillons de tissus) sont placées aseptiquement sur la gélose durcie (deux éprouvettes par boîte de Roux), on dépose sur chaque éprouvette un millilitre environ de la suspension homogène des cultures de microorganismes. Les boîtes de Roux sont placées dans une étuve à 30°C et à 85 % d'humidité relative. Au bout de 14 jours on effectue les contrôles de l'attaque.

2° - Contrôle de l'attaque :

- Par observation visuelle,

- Par détermination de la perte de résistance mécanique.

Résultats :

Dans les conditions définies ci-dessus, les échantillons de tissus de coton non modifié subissent une pourriture totale, ainsi que les quatre échantillons d'oxycellulose periodique.

Parmi les échantillons d'oxycellulose traitée par la thiosemicarbazide, seul celui qui comporte 17,0 milliéquivalents de thiosemicarbazone par 100 g. a résisté partiellement à l'attaque par les microorganismes. Les autres ont subi une pourriture totale.

Les résultats relatifs aux échantillons d'oxycelluloses traitées par la thiosemicarbazide puis par une solution d'acétate de cuivre sont inscrits dans le tableau XV.

Dans ce tableau A et B désignent deux échantillons identiques du type indiqué dans la première colonne. D indique un échantillon identique aux deux précédents mais ayant subi, avant l'inoculation, un lavage tel que celui qui a été défini plus haut.

Conclusions :

La formation de combinaisons entre les groupements thiosemicarbazones obtenus à partir des fonctions aldéhydes des oxycelluloses periodiques et un ion métallique tel que l'ion cuivrique, permet une protection efficace du tissu cellulosique contre l'attaque par les microorganismes, et ceci pour un taux de modification relativement faible. Le pourcentage en poids du métal sur l'échantillon portant 17 milliéquivalents de carbonyles est de l'ordre de 0,5 %.

La protection ainsi obtenue résiste très bien au rinçage par l'eau ordinaire. En effet, après le traitement par l'acétate cuivrique, les échantillons ont été rincés abondamment à l'eau du robinet afin d'éliminer toute trace de la solution cuivrique qui aurait faussé les résultats de l'analyse biologique. Certains de ces échantillons ont été rincés de manière plus énergique que d'autres, mais tous présentent les mêmes résultats après l'attaque par les microorganismes. Le lavage par ébullition dans une solution alcaline diminue considérablement la résistance aux microorganismes des échantillons qui y ont été soumis. Ceci laisse supposer que la combinaison thiosemicarbazone-métal a été détruite par le lavage alcalin. Nous reviendrons sur cette question de la stabilité de ces complexes en milieu alcalin au cours de la troisième partie de ce travail.

Le tissu est donc protégé contre les moisissures tant qu'il n'est pas soumis à un traitement alcalin. Ce résultat, bien que n'étant pas entièrement satisfaisant, est tout de même intéressant. En effet, il est possible de laver ce tissu au moyen de détergents non alcalins. Ceci permet d'envisager un traitement industriel de protection des textiles à base de fibres cellulosiques contre les microorganismes. Ce traitement serait réalisé en trois étapes :

1° - Oxydation ménagée du tissu par l'acide periodique,

TABLEAU XV

Echantillons (Nbre de milli-at-gr. de Cu par 100 g.)	Résultat biologique	Résistance à la traction	
		Avant inoculation	Après inoculation
2,3	A Attaque légère	9,6	1,2
	B	10,0	1,6
	D Pourriture totale	12,6	0
2,6	A Attaque légère	10,0	1,2
	B	11,0	1,6
	D Pourriture totale	10,8	0
6,5	A Attaque très légère	10,8	5,6
	B	11,0	5,6
	D Attaque légère	11,2	2,2
8,5	A Aucune attaque	9,0	9,0
	B	8,8	8,8
	D Attaque légère	10,4	2,0

2° - Traitement du produit ainsi obtenu, par une solution aqueuse de thiosemicarbazide,

3° - Traitement par une solution aqueuse d'un sel cuivrique.

---==oOo==---

TROISIEME PARTIE

COMPORTEMENT DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA SEMICARBAZIDE ET LA THIOSEMICARBAZIDE DANS LES SOLVANTS ALCALINS DE LA CELLULOSE

INTRODUCTION

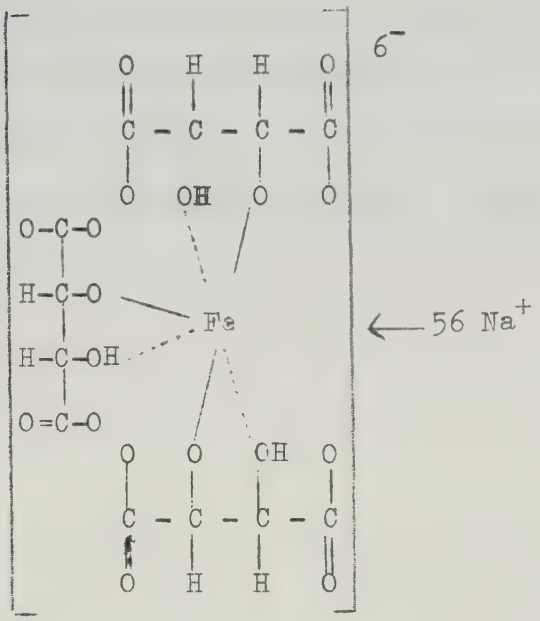
Nous avons vu, lors de l'étude bibliographique des propriétés des oxycelluloses periodiques, que, par suite de la grande sensibilité de ces produits vis-à-vis des solutions alcalines, on obtenait, par mesures viscosimétriques, des valeurs du degré de polymérisation très différentes selon le procédé utilisé. Les résultats obtenus par dissolution des oxycelluloses dans les solvants alcalins tels que la cuprié thylènediamine ou le cupriammonium, ont des valeurs très inférieures à celles des résultats que l'on obtient, pour le même échantillon, quand on dissout dans l'acétone ce produit préalablement esterifié par l'acide nitrique.

En effet, par suite de la forte alcalinité du milieu, l'oxycellulose periodique est rapidement dégradée suivant un mécanisme que nous avons déjà exposé dans l'étude bibliographique. Cette dégradation se produit dans tous les solvants alcalins.

Ces solvants alcalins de la cellulose se classent en deux catégories suivant leur structure approximative.

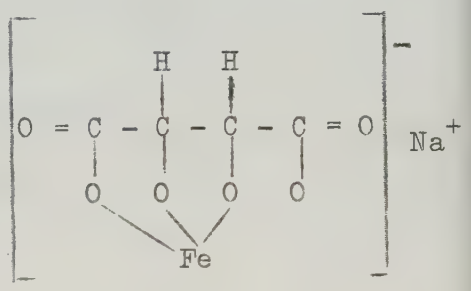
Dans un premier groupe, nous placerons les solvants du type de la cuprié thylènediamine et du cupriammonium. Ces solvants sont constitués d'un métal d'une part,et d'éthylènediamine ou d'ammoniac d'autre part. Les métaux qui permettent l'obtention de tels solvants, sont, en plus du cuivre, le cobalt, le nickel, le zinc et le cadmium.

Le deuxième groupe de solvants de la cellulose est constitué par deux complexes dans la composition desquels entrent le fer, l'acide tartrique et la soude. Ces différents composés sont respectivement dans les proportions : 1 : 3 : 6 pour le premier complexe et : 1 : 1 : 1 pour le second. Les formules de ces deux complexes sont les suivantes :



Complexe A

et



Complexe B

Ces complexes dissolvent la cellulose en présence d'un assez grand excès de soude.

Donc, dans tous les solvants envisagés ci-dessus, en raison de l'alcalinité du milieu, il est impossible d'obtenir le degré de polymérisation moyen vrai de la chaîne d'oxycellulose periodique, puisqu'elle est dégradée dès qu'elle est en contact avec le solvant. Le seul moyen, pour obtenir ce D.P. moyen, est de modifier les groupements carbonyles de telle sorte que le produit formé ne soit plus sensible aux solutions alcalines. Le traitement des oxycelluloses periodiques par le chlorite de sodium permet la transformation des carbonyles en carboxyles. Une mesure de D.P. sur l'échantillon ainsi obtenu donne des résultats très supérieurs à ceux que l'on obtenait avant traitement par le chlorite. Mais ce traitement se fait en milieu assez acide et on peut donc craindre une certaine hydrolyse de la chaîne cellulosique ce qui fausserait encore les résultats des mesures de D.P. La transformation des carbonyles en alcools primaires par action du borohydrure de sodium, donne un produit qui n'est pas totalement soluble dans la cupriéthylène-diamine, ce qui interdit, par conséquent, toute mesure rigoureuse de viscosité.

La nitration des oxycelluloses periodiques donne également un produit qui n'est pas soluble dans le solvant utilisé (acétone), si le taux d'oxydation est supérieur à 15 milliéquivalents de carbonyle par 100 g.

Nous voyons donc qu'il n'existe actuellement pas de méthode permettant une mesure du degré de polymérisation moyen vrai des oxycelluloses periodiques. Il nous est permis de supposer que, puisque la transformation des groupements carbonyles en groupements semicarbazones ou thiosemicarbazones supprime la sensibilité aux solutions alcalines, il en sera de même dans le cas où l'oxycellulose modifiée sera dissoute dans un solvant alcalin, et que l'on aura ainsi une méthode permettant une détermination du degré de polymérisation moyen vrai de la cellulose oxydée par l'acide periodique.

Nous effectuons donc, sur une série d'oxycelluloses periodiques, un traitement par la semicarbazide jusqu'à la saturation. Puis, nous faisons des mesures de viscosités avec les deux catégories de solvants dont nous disposons (cuprié thylènediamine et complexe fer-acide tartrique-sodium) sur les deux types d'échantillons : oxycelluloses periodiques et oxycelluloses saturées par la semicarbazide.

A - MESURES DE VISCOSITES

1° - DANS LA CUPRIETHYLENEDIAMINE

Nous suivrons les indications de la norme française N.F.T. 12.005 dont nous rappelons brièvement les grandes lignes.

On dissout une quantité d'échantillon connue avec précision et comprise entre 50 et 125 mg, dans 50 cc d'une solution normale de cuprié thylènediamine. On trouve dans le commerce des solutions 3N de ce corps. Il ne reste donc plus qu'à y ajouter la quantité nécessaire d'eau. Il importe toutefois de vérifier, avant l'emploi, si dans la solution le rapport de la quantité d'éthylènediamine à la quantité de cuivre est de 2, avec un écart maximum de 5 % par rapport à cette valeur. L'échantillon est laissé en contact avec le solvant pendant 2 heures avec agitation constante. Au bout de ce délai il est totalement dissous. On prélève alors 20 cc de la solution de cellulose, que l'on place dans le ballon du viscosimètre construit selon les normes. On fait monter le liquide dans l'ampoule du tube capillaire en exerçant une pression d'air dans le ballon au moyen d'une poire en caoutchouc. On mesure le temps d'écoulement du liquide entre les deux repères de la boule.

Soit : t_o le temps d'écoulement du solvant pur,

" : t " " de la solution,

Viscosité spécifique : $\eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o}$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est reliée à la viscosité spécifique par la formule de Martin :

$$\eta_{sp} = [\eta] . c . 10^{k [\eta] c}$$

où c est la concentration de la solution en cellulose

Cette équation est d'ailleurs écrite, de préférence, sous la forme suivante :

$$\log \frac{\eta sp}{c} = \log [\eta] + k [\eta] c$$

La viscosité intrinsèque est calculée pratiquement par approximations successives.

Le passage de la viscosité intrinsèque au degré de polymérisation moyen se fait par l'intermédiaire de la formule de Houwink :

$$[\eta] = K . M_v^{\alpha}$$

M_v est la moyenne viscosimétrique (valeur du D.P. obtenue par la méthode viscosimétrique qui est, en général, assez voisine de celle qui correspond au D.P. moyen en poids).

En prenant $\alpha = 1$ et $K = 7,5.10^{-3}$, on obtiendra la valeur du degré de polymérisation moyen.

2° - DANS LE COMPLEXE FER-ACIDE TARTRIQUE-SODIUM

Dans ce cas, il n'existe actuellement pas de méthode normalisée. Nous opérerons selon le procédé préconisé par JAYME et BERGMANN (80) (81) (82), aussi bien pour la préparation du solvant, que pour les mesures de viscosités.

Préparation du solvant : Cette préparation se fait en deux étapes :

a) Préparation de l'acide tartrato-ferrique.

Le mélange, en quantités calculées de deux solutions concentrées et chaudes de nitrate ferrique et de tartrate disodique, provoque la précipitation de l'acide tartrato-ferrique brun. Celui-ci est filtré sur buchner, lavé et séché.

b) Préparation du complexe Fer-Acide tartrique-Sodium.

Les quantités nécessaires d'acide tartrato-ferrique et de tartrate acide de sodium sont placées dans un même récipient. On ajoute un peu d'eau et on porte la température à 70°C environ. Il y a dissolution presque totale du mélange. Sans attendre que la dissolution soit totale, on ajoute la quantité nécessaire de soude après avoir refroidi le bain jusqu'à zéro degré environ. La dissolution se termine alors, pendant que la coloration passe progressivement du brun au vert au fur et à mesure de l'addition de soude. Il se produit, au cours de cette addition de soude, un grand dégagement de chaleur et il est indispensable de maintenir le milieu à une température assez basse par un bain de glace, sinon il risque d'y avoir décomposition du produit formé. Lorsque l'addition de soude est terminée, on ajoute encore du tartrate disodique dans la proportion de 40 grammes par litre de solution préparée. Ce tartrate permet de stabiliser le complexe.

On peut ainsi préparer plusieurs types de solutions présentant des concentrations différentes en complexe ou en soude. Ces différents types de solutions sont utilisés suivant la valeur approximative du D.P. de l'échantillon de cellulose étudié.

Nous avons nous-mêmes préparé deux solutions dont les caractéristiques sont les suivantes :

Solution 1 : 250 g/l de complexe + 110 g/l de soude (2,75 N)

" 2 : 300 g/l " + 50 g/l " (1,25 N)

Dissolution des échantillons et mesures des temps d'écoulement :

On dissout environ 50 mg de fibres dans 100 cc de solution de complexe. Suivant le degré de dégradation de la fibre, la dissolution est plus ou moins rapide.

Les mesures de temps d'écoulement peuvent être faites dès que l'échantillon est complètement dissous, c'est-à-dire dès que la solution apparaît entièrement limpide à l'observation visuelle. Ces mesures se font dans un viscosimètre en U du type "Ostwald" à la température de 20°C. Les notations t, t_o, η_{sp} et $[\eta]$ ont la même signification que dans le cas de la cuprié thylènediamine.

Calculs :

Les formules utilisées pour calculer le degré de polymérisation à partir des temps d'écoulement ne sont pas les mêmes d'après JAYME (80), si l'on utilise des solutions différentes de complexe. Les formules qu'il propose sont les suivantes :

Solution 1

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{sp}}{c}}{1 + K_\eta \cdot \eta_{sp}} \qquad \text{avec } K_\eta = 0,58$$

$$D.P. = \frac{[\eta]}{K_m} \qquad \text{avec } K_m = 8,4.10^{-4}$$

(Voir Solution 2 page suivante)

Solution 2 :

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} - K.\ \eta_{sp} \qquad \text{avec } K = 0,24$$

$$\text{et D.P.} = \frac{[\eta]}{K_e} \qquad \text{avec } K_e = 9,25.10^{-4}$$

Dans les deux cas, les concentrations "c" sont exprimées en grammes par litre.

B - RESULTATS

Nous avons réalisé une série de mesures de degrés de polymérisation par les deux méthodes indiquées ci-dessus (cuprié thylène-diamine et complexe fer-acide tartrique-sodium) sur une série d'oxycelluloses periodiques et sur la série des mêmes oxycelluloses préalablement traitées par la semicarbazide. Les résultats de ces mesures sont inscrits dans le tableau XVI.

Remarques

Les temps nécessaires pour la dissolution des différents échantillons dans le complexe fer-acide tartrique - sodium sont très variables suivant le taux de modification des produits. La dissolution est assez rapide pour les échantillons présentant un taux de modification élevé, mais elle demande plus d'une heure pour des oxycelluloses dont la teneur en carbonyles est inférieure à 20 milliéquivalents par 100 g.

Devant la difficulté de dissolution des produits à degré de polymérisation élevé, JAYME et BERGMANN proposent une technique un peu particulière. Il faut, pour dissoudre ces échantillons, des solutions de complexe très concentrées (le pouvoir solvant augmente avec la concentration en complexe), mais si l'on place une certaine quantité de fibre dans un tel solvant, la surface des fibres commence à se dissoudre et forme une masse gélatineuse qui empêche la propagation du solvant à l'intérieur de celles-ci. On opère donc de la façon suivante :

TABLEAU XVI

Echantillons	Nombre de milli-équiv./ 100 g.	D.P. CuEn		D.P. FeTNa	
		Ox	OxSC	Ox	OxSC
0	0	2.600	2.600	insol.	insol.
1	4,0	1.800	1.950	-	-
2	6,0	1.500	1.600	1.760	-
3	9,0	1.200	1.290	1.480	-
4	11,0	1.100	1.200	1.350	-
5	17,7	660	750	700	1.580
6	24,5	450	480	460	1.010
7	31,0	360	340	360	910
8	43,0	275	250	300	700
9	51,0	220	230	260	500
10	73,6	180	150	100	300

D.P. Cuen = résultats des mesures de D.P. par dissolution dans la cupriéthylène-diamine.

D.P. FeTNa = résultats des mesures de D.P. par dissolution dans le complexe Fer-acide tartrique-sodium.

Ox = oxycellulose periodique.

OxSC = oxycellulose traitée par la semicarbazide.

Les fibres sont d'abord placées dans un certain volume V de solution peu concentrée de complexe. Ce liquide joue le rôle de dispersant et permet une répartition des fibres dans tout le volume de liquide. On ajoute alors un même volume V de solution très concentrée de complexe, de façon à amener la concentration en complexe de la solution à une valeur telle que le produit étudié soit alors soluble. La dissolution se fait sans difficulté.

C - DISCUSSION DES RESULTATS

La lecture des résultats inscrits dans le tableau XVI nous montre que le traitement des oxycelluloses periodiques par la semicarbazide n'exerce pratiquement aucune influence sur les résultats des mesures de degré de polymérisation par la méthode viscosimétrique lorsqu'on utilise comme solvant la cuprié thylènediamine. Par contre, ce même traitement semble protéger partiellement l'oxycellulose periodique lorsque le solvant utilisé pour la mesure de D.P. est le complexe Fer-acide tartrique-sodium. Il y a là un résultat qui n'est pas conforme à ce que nous aurions pu prévoir à partir des résultats trouvés dans la première partie de cet exposé :

La transformation des groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques en groupements semicarbazones :

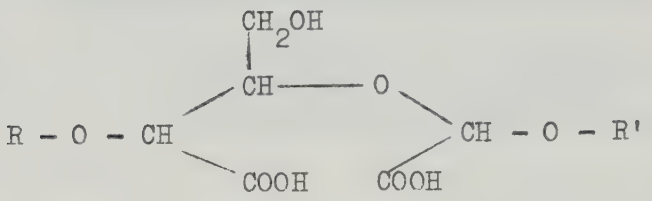
- protège intégralement le tissu contre toute dégradation par des solutions de soude ou de carbonate de sodium,

- n'empêche pas la rupture de la chaîne macromoléculaire lorsque le produit est en solution dans la cuprié thylènediamine,

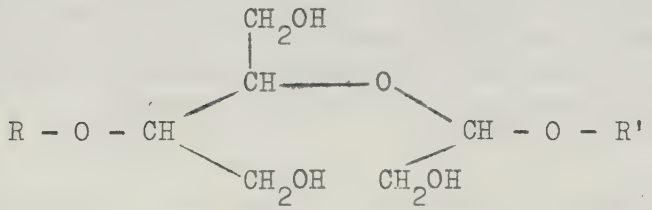
- exerce une protection partielle contre cette même dégradation lorsque le solvant est une solution alcaline du complexe fer-acide tartrique-sodium

On pourrait penser que la faible valeur du D.P. trouvé pour les oxycelluloses traitées par la semicarbazide est due à une plus grande flexibilité de la chaîne macromoléculaire par suite de l'ouverture de quelques maillons de cette chaîne. Cette hypothèse n'est pas à retenir; en effet, les oxycelluloses periodiques suroxydées par le chlorite de sodium, et où par conséquent, les groupements carbonyles ont été transformés en groupements carboxyles, donnent, par des mesures

viscosimétriques dans la cuprié thylènediamine, des valeurs de D.P. très supérieures à celles que l'on trouve pour les oxycelluloses periodiques elles-mêmes et aussi pour des oxycelluloses identiques, mais préalablement traitées par la semicarbazide. Et pourtant, il existe également dans la chaîne des maillons "ouverts" du type suivant :



Il en est d'ailleurs de même pour les oxycelluloses réduites par le borohydrure de potassium, où l'on trouve la structure suivante :



L'explication des anomalies constatées doit donc être recherchée du côté d'une rupture de la chaîne d'oxycellulose traitée par la semicarbazide lorsqu'elle est en solution dans la cuprié thylènediamine, et des causes de cette rupture.

Nous avons voulu voir quelles étaient les valeurs du D.P. que l'on obtenait avec la cuprié thylènediamine si l'on n'attendait pas les deux heures prescrites par la norme française. Cet essai a été fait, aussi bien pour une oxycellulose periodique traitée par la semicarbazide que pour l'oxycellulose non traitée.

Les résultats des mesures de D.P. effectuées sur une oxycellulose periodique à 21 milliéquivalents de carbonyles par 100 g., avant et après traitement par la semicarbazide, sont reportés dans le tableau XVII et la courbe 22.

(Voir tableau XVII page suivante)

TABLEAU XVII

Résultats des mesures de D.P. lorsque le temps de contact de l'échantillon avec le solvant est inférieur à 2 heures.

Oxycellulose periodique

Temps de dissolution (en minutes)	25	40	51	65	95	128
D.P.	780	760	715	710	710	710

Oxycellulose periodique saturée par la semicarbazide

Temps de dissolution (en minutes)	22	32	42	50	59	71	85	130
D.P.	1.230	1.130	1.080	875	830	790	800	720

Nous voyons que la fixation de semicarbazide procure tout de même une protection partielle contre la dégradation des celluloses oxydées en solution dans la cuprié thylènediamine. En effet, la valeur du D.P. relative à l'oxycellulose traitée par la semicarbazide est, au début, très supérieure à celle qui correspond à l'oxycellulose non traitée, et tend progressivement vers celle-ci. Lorsqu'une oxycellulose periodique est mise en solution dans la cuprié thylènediamine, elle est immédiatement dégradée et son D.P. atteint très rapidement la valeur définitive qui correspond à l'état de dégradation maximum. Si l'oxycellulose en question a été préalablement traitée par la semicarbazide, la dégradation est beaucoup plus lente. C'est pourquoi nous disons que la fixation de semicarbazide permet une protection, non pas totale, mais partielle.

Remarquons que dans l'étude faite ci-dessus, les échantillons étaient complètement dissous lorsque nous avons effectué les mesures de viscosité.

Les résultats des mesures que nous venons d'exposer nous ont amenés à réaliser les mêmes essais avec des échantillons en solution dans le complexe fer-acide tartrique-sodium.

Nous avons donc étudié les variations des valeurs du degré de polymérisation en fonction du temps de dissolution des échantillons pour deux oxycelluloses periodiques A et B, avant et après traitement par la semicarbazide. Les taux d'oxydation des oxycelluloses A et B sont respectivement de 31 et 32 milliéquivalents de carbonyles par 100 g.

Les résultats de ces expériences sont inscrits dans les tableaux XVIII et XIX et reportés sur les graphiques 23 et 24.

TABLEAU XVIII

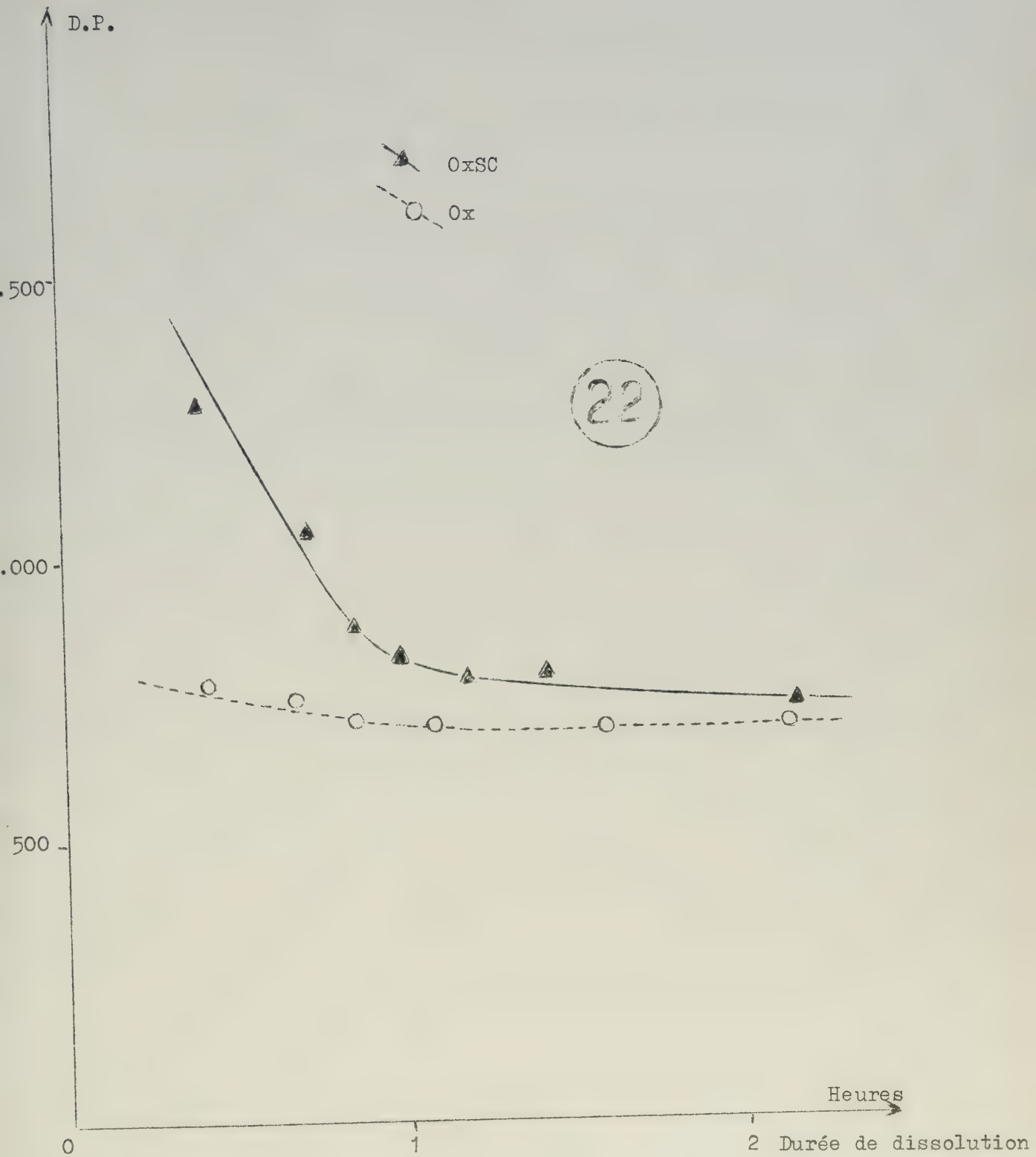
Oxycellulose A

Temps de dissolution (en heures)	1 h. 30	5 h.	22 h.	30 h.	48 h.
D.P.	421	406	401	403	400

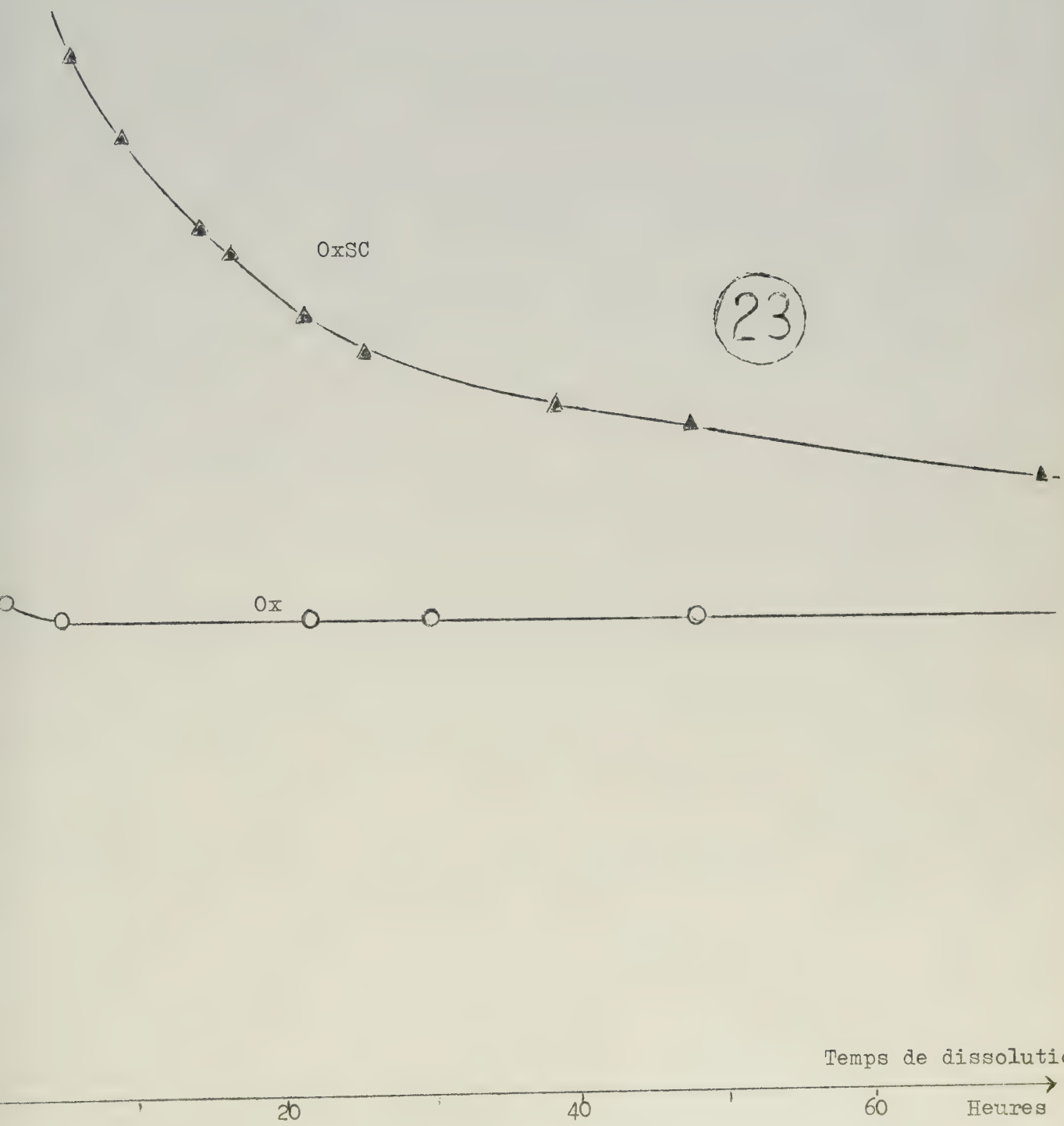
Oxycellulose A + semicarbazide

Temps de dissolution	6h30	9h40	15h	17h	22h	26h	39h	48h	72h
D.P.	880	805	729	710	657	626	581	561	512

(Voir tableau XIX : page suivante)


D.P.
OxSC
Ox
.500
.000
500
Heures
0
1
2 Durée de dissolution

.P.



D.P.

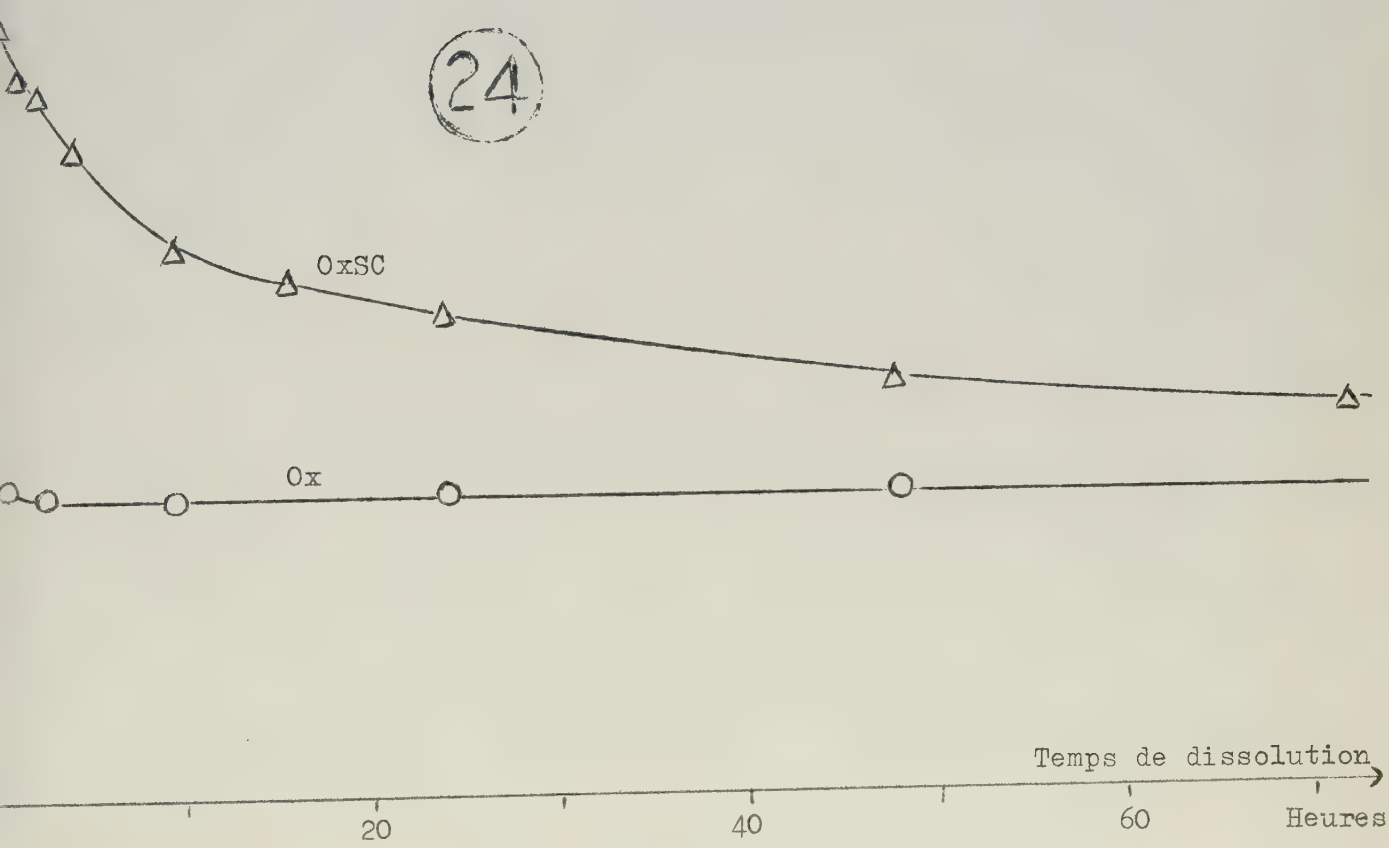


TABLEAU XIX

Oxycellulose B

Temps de dissolution	1 h.	3 h.	10 h.	24 h.	48 h.
D.P.	205	200	197	200	192

Oxycellulose B + semicarbazide

Temps de dissolution	1h.	2h.	3h.	5h.	10h.	16h.	24h.	48h.	72h.
D.P.	508	475	463	427	360	340	322	273	250

Ces résultats vont exactement dans le même sens que ceux que nous avons obtenus avec la cuprié thylènediamine, à savoir une dégradation progressive des oxycelluloses traitées par la semicarbazide dans les solvants alcalins de la cellulose. Les différences que nous avions constatées au cours de nos premières mesures (tableau XVI) n'étaient dues qu'à un assez grand écart entre les vitesses de dégradation dans les deux solvants. La baisse de D.P. est en effet assez rapide dans la cuprié thylènediamine, puisqu'au bout de deux heures, le D.P. de l'oxycellulose traitée par la semicarbazide est égal à celui de l'oxycellulose non traitée, tandis que, dans le complexe fer-acide tartrique-sodium, la première de ces valeurs est encore nettement supérieure à la seconde, au bout de 72 heures.

Ayant maintenant constaté quel était le comportement des oxycelluloses traitées par la semicarbazide dans les solvants alcalins de la cellulose, il nous reste à déterminer le mécanisme de la dégradation qu'elles subissent, et les facteurs qui déclenchent ce mécanisme.

Nous effectuons quelques mesures pour vérifier que la loi qui relie la viscosité spécifique à la viscosité intrinsèque est bien la même dans les différents cas suivants :

- Oxycellulose periodique,

- Oxycellulose periodique traitée par la semicarbazide ou la thiosemicarbazide,

- Oxycellulose periodique traitée par la thiosemicarbazide et par une solution cuivrique.

Pour cela, nous mesurons dans les différents cas envisagés ci-dessus les viscosités spécifiques des solutions de ces échantillons, pour quatre concentrations différentes, voisines respectivement de 0,200; 0,150; 0,100; et 0,050 g/100 cc. Nous traçons les courbes représentatives des variations $\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de c. Nous obtenons une série de droites parallèles entre elles et très voisines les unes des autres. Nous en déduisons que la loi qui relie les viscosités spécifiques aux viscosités intrinsèques est la même pour tous les échantillons étudiés.

Ceci nous amène à remarquer que l'on obtient exactement le même résultat pour une oxycellulose traitée par la thiosemicarbazide et par une solution cuivrique, et pour une oxycellulose simplement traitée par la thiosemicarbazide.

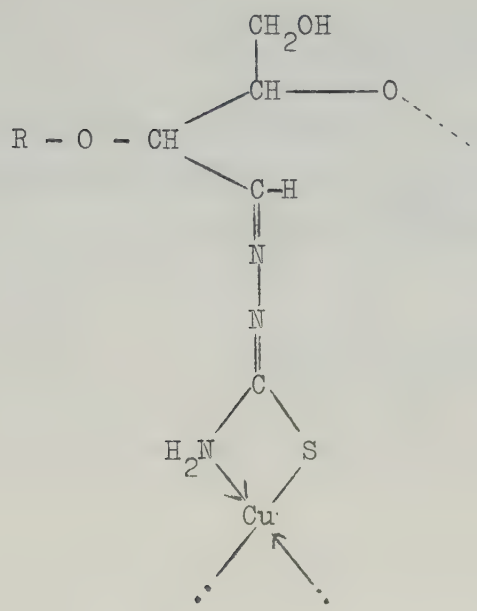
Nous pouvons donc émettre l'hypothèse suivante :

La combinaison métallique de la semicarbazone ou de la thiosemicarbazone est responsable de la dégradation des oxycelluloses traitées par la semicarbazide ou la thiosemicarbazide en solution dans un milieu alcalin.

En effet, cette combinaison se forme de toute façon quand on place une oxycellulose traitée par la semicarbazide ou la thiosemicarbazide dans une solution telle qu'une liqueur de cuprié thylènediamine, puisqu'on sait que le cuivre peut se combiner aux thiosemicarbazones en milieu ammoniacal.

A partir de cette hypothèse, il est possible d'expliquer le mécanisme de cette dégradation qui nous paraît anormale à première vue.

Reprenons la formule du composé formé entre le métal et le groupement thiosemicarbazone. Cette formule est la suivante :



Nous avons remarqué, au sujet de la structure de ces composés, qu'ils étaient le siège d'une résonance entre plusieurs formes limites, par suite du déplacement de doublets électroniques dans la molécule. Il se peut alors que la mésomérie de cet ensemble thiosemicarbazone-métal exerce un effet analogue à celui qu'exerçait le groupement carbonyle sur l'atome d'hydrogène en α du carbone n° 3. Cet hydrogène étant de nouveau devenu mobile, il peut alors être déplacé par une base, et il y a ainsi amorçage d'un processus de rupture de chaîne tout à fait analogue à celui qui se produit dans le cas des oxycelluloses periodiques non modifiées. Il est probable, qu'il y a ensuite rupture de la chaîne thiosemicarbazone-métal-thiosemicarbazone en un point quelconque.

Il importe de vérifier l'hypothèse que nous avons émise. S'il est exact que la combinaison thiosemicarbazone-métal est responsable de la dégradation alcaline des oxycelluloses modifiées en solution, nous devrons constater les deux faits suivants :

1° - Baisse de résistance à la rupture par traitement alcalin des oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide et par une solution de sel cuivrique,

2° - Baisse de résistance à la rupture par traitement alcalin d'une oxycellulose traitée par la semicarbazide s'il existe un ion métallique en solution dans le milieu alcalin.

D - VERIFICATION DES HYPOTHESES

VARIATIONS de la RESISTANCE à la RUPTURE des OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES par la THIOSEMICARBAZIDE et l'ACETATE CUIVRIQUE au COURS d'un TRAITEMENT ALCALIN.

Le traitement alcalin appliqué à de tels échantillons est identique à celui que nous avons défini pour les oxycelluloses traitées par la semicarbazide, c'est-à-dire que l'on soumet les échantillons à un traitement par un bain de soude N/10 à température ambiante pendant une demi-heure.

Les essais ont porté sur une série de six oxycelluloses periodiques et sur deux séries d'oxycelluloses modifiées dérivées de cette première série :

- Oxycellulose traitées par la thiosemicarbazide,
- Oxycelluloses traitées par la thiosemicarbazide et par l'acétate cuivrique.

Les résistances à la rupture de ces différents échantillons sont mesurées avant et après le traitement alcalin. Les résultats de ces mesures sont inscrits dans le tableau XX et reportés sur les graphiques 25 et 26.

Les résultats montrent qu'il y a une forte perte de résistance à la rupture lors du traitement alcalin des oxycelluloses traitées par la thiosemicarbazide et l'acétate cuivrique, ce qui semble confirmer notre hypothèse.

(Voir tableau XX page suivante)

TABLEAU XX

Nombre de milli-équiv. de -CHO sur l'oxycellulose periodique	Résistances à la rupture					
	Avant traitement alcalin			Après traitement alcalin		
	Ox	OxT	OxTCu	Ox	OxT	OxTCu
17,7	503	511	495	371	528	445
24,5	436	508	440	260	446	318
31,0	408	430	400	-	375	-
43,0	336	376	340	95	365	195
51,0	310	338	320	0	335	174
73,6	289	336	290	0	330	157

Ox = Oxycellulose periodique,

OxT = Oxycellulose + Thiosemicarbazide,

OxTCu = Oxycellulose + Thiosemicarbazide + Acétate de cuivre.

Influence de la présence d'un ion métallique capable de se combiner à la thiosemicarbazone dans la solution alcaline.

Le seul ion qui se combine de façon certaine avec la thiosemicarbazone (apparition d'une coloration) et qui soit soluble dans la soude est le zinc. Nous faisons donc subir à des oxycelluloses saturées par la thiosemicarbazide un traitement par une solution N/10 de soude contenant du zinc en solution, dans les mêmes conditions que les autres traitements alcalins. Les résistances à la rupture sont mesurées avant et après ce traitement.

Résultats :

Oxycellulose periodique à 17,7 milliéq. de -CHO par 100 g.

Avant traitement alcalin	Ox	503	Après traitement alcalin	Avec Zn	Ox	350
	OxT	511			OxT	430
				Sans Zn	Ox	350
					OxT	510

Oxycellulose periodique à 43 milliéq. de -CHO par 100 g.

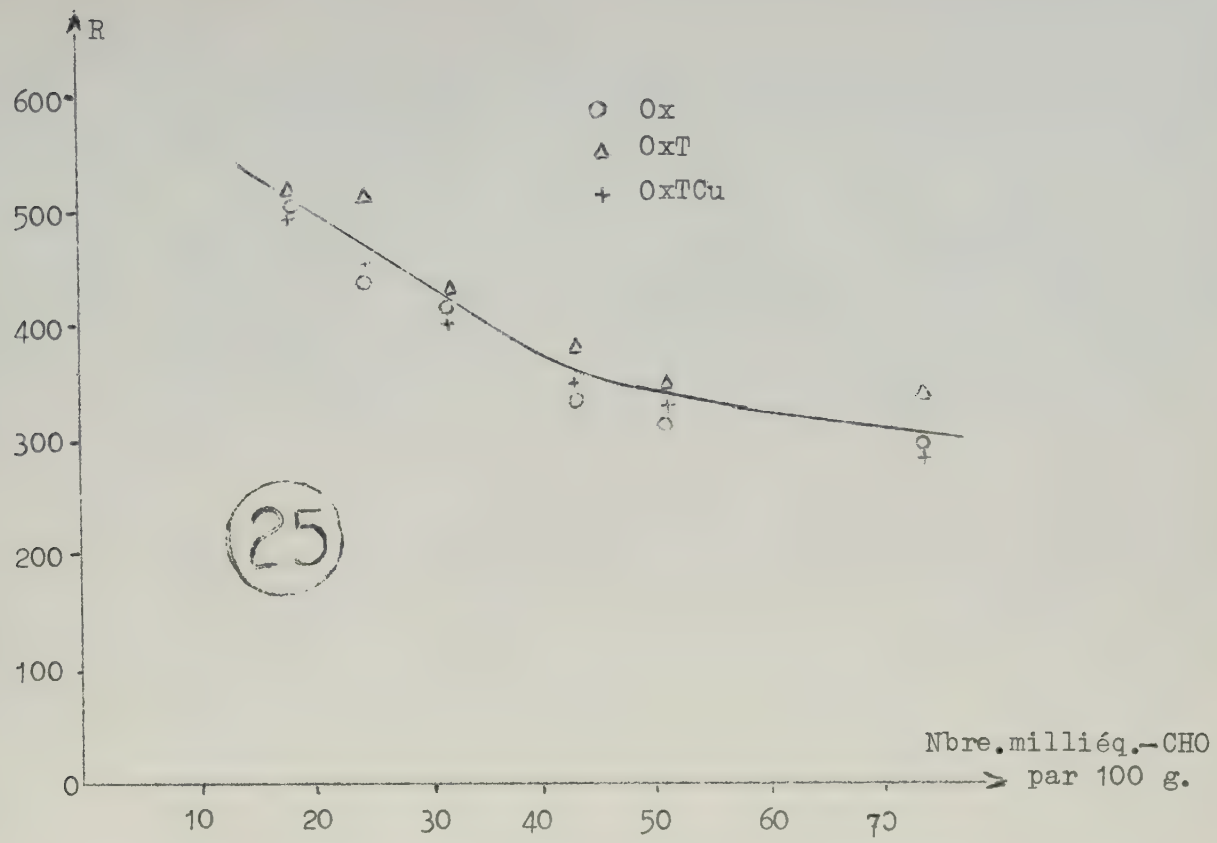
Avant traitement alcalin	Ox	336	Après traitement alcalin	Avec Zn	Ox	102
	OxT	376			OxT	250
				Sans Zn	Ox	100
					OxT	378

Oxycellulose periodique à 73,6 milliéq. de -CHO par 100 g.

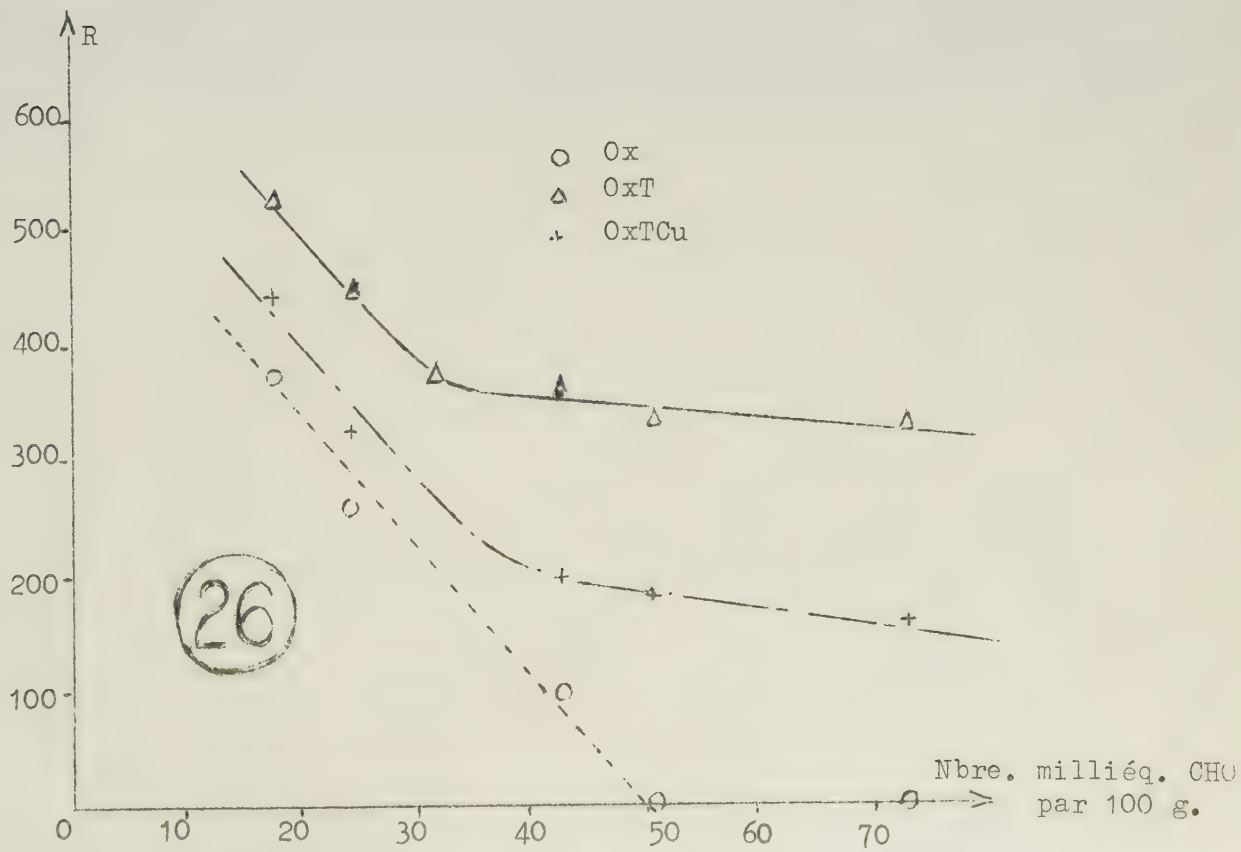
Avant traitement alcalin	Ox	289	Après traitement alcalin	Avec Zn	Ox	0
	OxT	336			OxT	180
				Sans Zn	Ox	0
					OxT	320

Nous constatons qu'il y a, dans ce cas aussi, une dégradation appréciable de l'oxycellulose traitée par la thiosemicarbazide, ce qui confirme encore notre hypothèse.

Remarque : Dans ce cas, comme dans celui de la cuprié thylènediamine, les ions ne se trouvent pas en solution sous la forme de Zn^{++} ou de Cu^{++} mais il se produit tout de même une fixation sur les groupements thiosemicarbazones puisqu'il



Résistances à la rupture avant le traitement alcalin



Résistances à la rupture après le traitement alcalin

y a apparition d'une coloration. Il est vraisemblable qu'il se forme un composé analogue à ceux que nous avons décrits, et qui a les mêmes propriétés.

Conclusions : Puisque les deux conséquences prévisibles de l'hypothèse que nous avions admise se sont trouvées vérifiées, nous pouvons en conclure que cette hypothèse était exacte et que l'explication de la dégradation des oxycelluloses traitées par la semicarbazide et la thiosemicarbazide lorsqu'elles sont dissoutes dans les solvants de la cellulose est valable.

On peut alors se demander pourquoi la dégradation est rapide dans la cuprié thylènediamine et lente dans le complexe Fer-acide tartrique-sodium, alors que ce dernier produit est beaucoup plus alcalin que le premier. Pour expliquer ceci, il nous faut revenir à une constatation que nous avions faite lors de nos essais préliminaires sur la fixation des métaux sur les oxycelluloses traitées par la thiosemicarbazide. Nous avions vu, à ce moment là, qu'il y avait une grande différence entre les vitesses de fixation du cuivre et du fer. Le premier de ces deux métaux se fixait assez rapidement puisque l'on obtenait une saturation quasi totale au bout de deux heures de réaction, alors que, dans le cas du sulfate ferrique, on n'obtenait de coloration sensible qu'au bout de trois jours de traitement. Nous voyons donc que les vitesses de dégradation des tissus en solution dans les solvants des deux types sont tout à fait en rapport avec les vitesses de fixation des cations qui se trouvent dans ces solutions. Ceci constitue une confirmation supplémentaire du mécanisme que nous proposons.

---==oOo==---

CONCLUSIONS GENERALES

Au terme de cet exposé de notre travail sur les propriétés de la cellulose oxydée par l'acide periodique, et des produits obtenus quand on traite de telles oxycelluloses par la semicarbazide ou la thiosemicarbazide, nous pouvons rassembler les conclusions que nous avons tirées au fur et à mesure de la progression de nos recherches.

Ces conclusions relèvent de trois domaines différents :

- Domaine théorique,
- Domaine analytique,
- Domaine industriel.

1° - DOMAINE THEORIQUE :

Après avoir souligné quelles étaient les raisons de la sensibilité aux solutions alcalines des oxycelluloses periodiques en faisant intervenir la répartition des électrons π de liaison au voisinage de l'atome de carbone n° 3 du maillon anhydroglucose oxydé, nous avons montré que les structures élaborées par des modifications quelconques du groupement carbonyle exerçaient ou non une protection vis-à-vis des traitements alcalins, selon les caractéristiques des répartitions électroniques de ces structures : un groupement électron-donneur ou un groupement non électron-accepteur exerce une protection, tandis qu'un groupement électron-accepteur rend à l'oxycellulose sa sensibilité aux traitements alcalins. Nous avons également montré de quelle manière la formation d'un complexe entre un métal et une thiosemicarbazone pouvait provoquer la sensibilité aux traitements alcalins.

2° - DOMAINE ANALYTIQUE :

La mise en évidence de propriétés telles que la fixation de semicarbazide sur les oxycelluloses periodiques, ou de métaux sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide, fait apparaître un grand nombre de possibilités de dosages des groupements carbonyles par des méthodes que l'on choisira selon les conditions dans lesquelles on se trouve. Les méthodes radiochimiques seront indiquées dans les cas où l'on a affaire à de faibles quantités de groupements carbonyles en raison de la précision de ce type de méthode.

Signalons qu'il est possible d'envisager des méthodes de dosage des groupements carbonyles, par fixation de métaux sur les groupements thiosemicarbazones, différentes de celles que nous avons proposées au cours de cette étude. On dispose, en effet, d'une grande variété dans le choix des métaux à fixer, ainsi que dans le choix des possibilités de dosage de ces métaux.

3° - DOMAINE INDUSTRIEL

La protection des celluloses oxydées au cours du blanchîment contre la dégradation par les traitements alcalins, est réalisée par un simple traitement du tissu par une solution de semicarbazide. Ce traitement améliore également la résistance au jaunissement à la chaleur ou par vieillissement des tissus à base de fibres cellulosiques et du papier ayant subi un blanchiment.

D'autre part, le traitement d'un tissu cellulosique par l'acide periodique, la thiosemicarbazide et une solution d'un sel cuivrique lui confère une bonne résistance aux attaques par les microorganismes.

---==oOo==---

B I B L I O G R A P H I E

(1a) E.L. JACKSON et C.S.HUDSON J. Am. Chem. Soc. 58 378 (1936)

(1b) " " " " " " " 59 994 et 2.049 (1937)

(1c) " " " " " " " 60 989 (1938)

(1d) " " " " " " " 61 959 (1939)

(2a) G.F. DAWIDSON J. Text. Inst. 31 T81 (1940)

(2b) " " " " 32 T109 (1941)

(3) H.A. RUTHERFORD, F.W. MINOR, A.R. MARTIN et M. HARRIS J. Res. Nat. Bur. Stds. 29 131 (1942)

(4) G. GOLDFINGER, H. MARK et S. SIGGIA Ind. et Eng. Chem. 35 1083 (1943)

(5) F.S.H. HEAD Shirley Inst. Mem. 21 11 (1947)

(6) L. MALAPRADE Bull. Soc. Chim. 39 325 (1926)

43 683 (1928)

(7) T.P. NEVELL J. Text. Inst. 48 T484 (1957)

(8) M. GUERNET Bull. Soc. Chim. 1752 (Oct. 1961)

(9) D. O'MEARA et G.N. RICHARDS Chem. et Ind. n° 2,40 (1958)

(10a) A. MELLER APPITA Proceedings 7 263 (1953)

(10b) " " " 9 192 (1955)

(11a) P. ROCHAS Bull. I.T.F. 65 15 (1957)

(11b) " " " 70 21 (1957)

(12) G.F. DAVIDSON J. Text. Inst. 29 T195 (1938)

(13) A. MELLER T.A.P.P.I. 34 171 (1951)

(14)	J. KENNER	Chem. et Ind. 727		(1955)
(15)	E. PACSU	Text. Res. J.	15 354	(1945)
(16)	W.L. EVANS	Chem. Revs.	31 537	(1942)
(17)	D.O'MEARA et G.N. RICHARDS	J. Chem. Soc. 4504		(1958)
(18)	HASKINS et HOGSED	J. Org. Chem.	15 1264	(1950)
(19)	H.S. ISBELL	J. Res. Nat. Bur. Stds	32 45	(1944)
(20)	A. MELLER	T.A.P.P.I.	38 682	(1955)
			39 722	(1956)
(21)	F.S.H. HEAD	J. Text. Inst.	46 T400 et T584	(1955)
(22)	J. CYROT	Communication au Congrès de Chimie Industrielle Paris		(1956)
(23)	R.E. REEVES	Ind. et Eng. Chem.	53 1281	(1943)
		Text. Res. J.	20 172	(1950)
(24)	Ch. J. PINTE et P. ROCHAS	Bull. I.T.F.	21 9	(1950)
(25)	G.F. DAVIDSON	J. Text. Inst.	39 T59	(1948)
(26)	M. JULIA Mécanismes Electroniques en Chimie Organique Gauthier-Villars Ed. Paris			1959
(27)	N.A. JAPPE et O.A. KAUSTINEN	T.A.P.P.I.	42 206	(1959)
(28)	I. JULLANDER et K. BRUNE	Acta Chem. Scand.	11 570	(1957)
(29)	H.W. GIERTZ et J. McPHERSON	Svensk Papperstdn.	59 93	(1956)
(30)	J. SCHURZ	Svensk papperstdn.	59 98	(1956)
(31)	Ch. J. PINTE et P. ROCHAS	Bull. I.T.F.	61 27	(1956)
(32)	H. STUBCHEN-KIRCHNER	Oesterreichische Chem. Ztg.	61 132	(1960)
(33)	C.G. SCHWALBE	Z. Angew. Chem.	23 924	(1910)
(34)	E. HAGGLUND	Cellulosechemie	11 1	(1930)

(35)	A. BRAIDY	Rev.Gén.Mat.Col.	25 35	(1921)
(36)	D.A. CLIBBENS et A. GEAKE	J. Text. Inst.	15 T27	(1924)
(37)	J.O.BURTON et R.H.RASCH	J. Res.Nat.Bur.Stds.	6 603	(1931)
(38)	K. GÖTZE	Melliand Textilber.	8 624	(1927)
(39)	M. BERGMANN et H. MACHEMER	Ber.	63 316 et 2304	(1930)
(40)	E. PACSU	Text. Res. J.	16 105	(1946)
(41)	M. LUDTKE	Angew. Chem.	48 650	(1935)
(42)	A.M. SOOKNE et M. HARRIS	J.Res.Nat.Bur.Stds.	26 205	(1941)
(43)	G.F. DAVIDSON et T.P.NEVELL	J. Text. Inst.	39 T93	(1948)
(44)	J. FARRAR, S.NEALE et G.R. WILLIAMSON	Nature	168 566	(1951)
(45)	P. VALLS, A.M. VENET et J. POURADIER	Bull. Soc. Chim.	20 106	(1953)
(46)	R.J. DEMINT et J.C. ARTHUR	Text. Res. J.	29 276	(1959)
(47)	P. ROCHAS, L. GAVET et P. BUSSIERE	Bull. I.T.F.	87 19	(1960)
(48)	G.F. DAVIDSON	J. Text. Inst.	39 T65[illegible]	(1948)
(49)	B. LINDBERG et O. THEANDER	Svensk Papperstdn.	57 83	(1954)
(50)	E.K. GLADDING et C.B. PURVES	Paper Trade J.	116 26	(1943)
(51)	F. MULLER	Helv. Chim. Acta	22 208,217, 376	(1939)
(52)	E. GEIGER et A. WISSLER	" " "	28 1638	(1945)
(53)	J. CYROT	Chim. Anal.	39 12 449	(1957)
(54)	P.D. BARTLETT	J.Am.Chem. Soc.	54 2853	(1932)
(55)	S. WATANABE et K. KUWANA	J.Jap.Techn.Assoc.Pulp & Paper Ind.	10 524	(1956)
(56)	J.C. TONGREN	Paper Trade Journ. TAPPI Section 76	107	(1938)

(57)	J.W. McINTYRE	Paper Trade Journ. 109 TAPPI Section 317			(1939)
(58)	H.W. GIERTZ	Svensk Papperstdn.	48	317	(1945)
(59)	Chanoine PINTE	Tiba	8	899	(1930)
(60)	C. NEUBERG et W. NEIMANN	Ber.	35	2049	(1902)
(61)	FREUND	Ber.	28	948	(1895
		"	29	1515, 2501, 2484	(1896)
		"	34	3114	(1901)
		"	35	2602	(1902)
(62)	K.A. JENSEN	Z. Anorg. u. Allgem. Chem.	221	11	(1934)
(63)	B.A. GINGRAS, R.W. HORNAL et C.H. BAYLEY	Can.J. Chem.	38	712	(1960)
(64)	B.A. GINGRAS, R.L. SOMORJAI et C.H. BAYLEY	Can. J. Chem.	39	973	(1961)
(65)	O.L. BRADY et F.P. DUNN	J. Chem. Soc. (London)	105	825	(1914)
(66)	L. DUCRET	Bull. soc. Chim.	12	880	(1945)
(67)	J.E. MORGAN et C.L. HENRY	TAPPI	42	10 859	(1959)
(68)	B.I.C. MICHIE	Nature	190	803	(1960)
(69)	R.D. PRESTON	Nature	190	804	(1960)
(70)	W. TRAUBE	Ber.	56B	268	(1923)
			54B	3220	(1921)
			55B	1899	(1922)
(71)	K. HESS et E. MESSMER	Kolloïd Z.	36	260	(1925)
(72)	L.J. JOLLEY	J. Text. Inst.	30	T4	(1939)

(73)	G. DOMAGK, R. BEHNISCH, F. MIETZSCH et H. SCHMIDT	Naturwissenschaften	33	315	(1946)
(74)	J.P. JOUIN et NG. PH. BUU HOI	Ann.Inst.Pasteur	72	580	(1946)
(75)	E. HOGGARTH, A.E. MARTIN, N.E. STOREY et E.H.P. YOUNG	Brit.Journ. Pharmacol.	4	248	(1949)
(76)	R. DONOVICK, F. PAUSY, G. STRYKER et J. BERNSTEIN	J.Bacteriology	59	667	(1950)
(77)	C.W. JOHNSON, J.W. JOYNER et R.P. PERRY	Antibiotics & Chemotherapy	2	636	(1952)
(78)	H.W. GAUSMAN, C.L. RHYKERD, H.R. HINDERLITER, E.S. SCOTT et L.F. ANDRIETH	Botan. Gaz.	114	292	(1953)
(79)	H. ERLENMEYER, J. BAUMLER et W. ROTH	Helv. Chim. Acta	36	941	(1953)
(80)	G. JAYME et W. BERGMANN	Das Papier	10	307	(1956)
(81)	" "	Reyon, Zellwolle u. Chemiefasern Heft 1		27	(1956)
(82)	" "	Das Papier	11	280	(1957)
(83)	J.H. ROWEN, F.H. FORZIATTI et R.E. REEVES	J.Am.Chem.Soc.	73	4484	(1951)
(84)	HIGGINS et McKENZIE	Aust.J.Appl.Science	9	167	(1958)
(85)	H. SPEDDING	J.Chem.Soc.(London)	52	3147	(1960)

---==oOo==---

TABLE des MATIERES

Page :

INTRODUCTION 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 3

A - Oxydation de la cellulose par l'acide periodique 3

B - Propriétés des oxycelluloses periodiques 4

C - Dosage des groupements carbonyles de la cellulose oxydée 11

ESSAIS PRELIMINAIRES 13

PREMIERE PARTIE

TRAITEMENT DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES PAR LA SEMICARBAZIDE ET PROPRIETES DES PRODUITS OBTENUS 17

CHAPITRE I - ETUDE de la QUANTITE de SEMICARBAZIDE FIXEE SUR UNE OXYCELLULOSE PERIODIQUE PORTANT une QUANTITE CONNUE de GROUPEMENTS CARBONYLES 17

a) Mesure de la diminution de concentration des solutions de semicarbazide réagissant sur les oxycelluloses periodiques 17

b) Dosage radiochimique de la semicarbazide fixée, par utilisation de semicarbazide marquée au carbone 14 20

c) Conclusions de l'étude de fixation de semicarbazide sur les groupements carbonyles des oxycelluloses periodiques 23

CHAPITRE II - RESISTANCE AUX AGENTS ALCALINS DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES SATUREES PAR LA SEMICARBAZIDE 25

a) Variations de la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques traitées par la semicarbazide en fonction du taux d'oxydation 25

Page :

b) Etude de l'influence de la durée du traitement alcalin sur la résistance à la rupture des oxycelluloses saturées par la semicarbazide 27

c) Influence de la concentration du bain alcalin sur la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques saturées par la semicarbazide 28

Conclusions 29

CHAPITRE III - INFLUENCE DU TRAITEMENT DES OXYCELLULOSES PAR LA SEMICARBAZIDE SUR LE JAUNISSEMENT DE CELLES-CI AU COURS DU CHAUFFAGE 31

a) Mesure du jaunissement 31

b) Essai préliminaire 32

c) Etude de l'influence de la fixation de semicarbazide sur le jaunissement des oxycelluloses periodiques en fonction du temps et du taux d'oxydation 34

d) Influence de la fixation de semicarbazide sur les variations de la résistance à la rupture des oxycelluloses periodiques soumises à un traitement thermique 36

e) Influence de la fixation de semicarbazide sur le vieillissement naturel des oxycelluloses periodiques 38

f) Conclusions 39

DEUXIEME PARTIE

TRAITEMENT DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE ET PROPRIETES DES PRODUITS OBTENUS 41

CHAPITRE I - FIXATION D'IONS METALLIQUES SUR LES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA THIOSEMICARBAZIDE 43

A - Essais préliminaires 43

B - Dosage des métaux fixés 46

Page :

1° - Etude de la fixation des ions cuivriques sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide 46

a) Méthodes de dosage du cuivre fixé 47

b) Etude de la fixation du cuivre en fonction du temps de réaction 49

c) Etude de la fixation du cuivre en fonction du nombre de groupements thiosemicarbazones présents sur le tissu 49

d) Etude de la fixation de cuivre en fonction du pH de la solution cuivrique .. 54

e) Conclusions 56

2° - Etude de la fixation d'argent sur les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide 57

a) Dosage de l'argent fixé 57

b) Etude de la fixation de l'argent en fonction du temps et de la concentration de la solution 58

c) Etude de la fixation d'argent en fonction du taux d'oxydation de la cellulose 59

d) Conclusions 60

3° - Conclusions relatives à l'étude de la fixation des métaux par les oxycelluloses periodiques traitées par la thiosemicarbazide 61

a) Dosage des groupements carbonyles et des carboxyles 61

b) Structure des composés thiosemicarbazones-métaux 62

CHAPITRE II - PROTECTION DE LA CELLULOSE CONTRE LES ATTAQUES PAR LES MICRO-ORGANISMES, AVEC LA COMBINAISON METALLIQUE DE L'OXYCELLULOSE TRAITEE PAR LA THIOSEMICARBAZIDE 63

page :

TROISIEME PARTIE

COMPORTEMENT DES OXYCELLULOSES PERIODIQUES TRAITEES PAR LA SEMICARBAZIDE ET LA THIOSEMICARBAZIDE DANS LES SOLVANTS ALCALINS DE LA CELLULOSE

A - Mesures de viscosités 71

1° - Dans la cuprié thylènediamine 71

2° - Dans le complexe fer-acide tartrique-sodium 73

B - Résultats 75

C - Discussion des résultats 77

D - Vérification des hypothèses 84

E - Conclusions 87

CONCLUSIONS GENERALES 89

BIBLIOGRAPHIE 91

---=-=oOo=-=---

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

COMBUSTION ET IGNIFUCATION DES TEXTILES

---==oOo==---

VU :
Les Membres du Jury,

MM. J. COLLONGE
Ch. EYRAUD
J. DREUX
P. ROCHAS

VU et APPROUVE :
Pour le Doyen de la
Faculté des Sciences,

L'Assesseur :
J. BRACONNIER

VU et ACCORDE le permis d'imprimer :

LYON, le 25 Septembre 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.